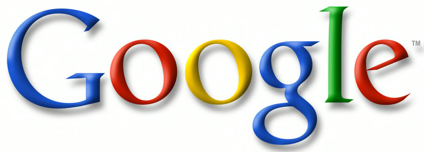
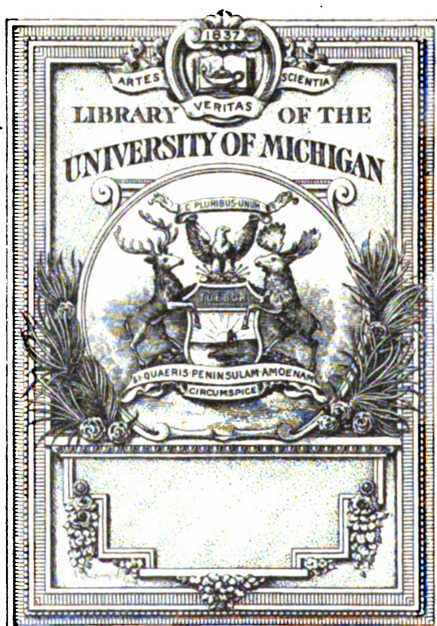



1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

JAHRES-BERICHT

ÜBER DIE LEISTUNGEN

DER

CHEMISCHEN TECHNOLOGIE

mit besonderer Berücksichtigung der

Elektrochemie und Gewerbestatistik

für das Jahr

1896.

Jahrgang I—XXV bearbeitet von R. von Wagner.

Fortgesetzt von

Prof. Dr. Ferdinand Fischer
in Göttingen.

XLII. oder Neue Folge XXVII. Jahrgang.

Mit 262 Abbildungen.

Leipzig
Verlag von Otto Wigand.
1897.

Inhalt.

I. Gruppe.

Chemische Technologie der Brennstoffe.

(Seite 5 bis 102.)

(* bedeutet mit Abbildungen.)

II. Gruppe.

Chemische Metallurgie.

(Seite 103 bis 252.)

III. Gruppe.

Elektrochemie.

(Seite 253 bis 354.)

IV. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie; unorganisch.

(Seite 355 bis 478.)

V. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie; organisch.

(Seite 479 bis 686.)

VI. Gruppe.

Glas, Thon, Cement, künstliche Steine.

(Seite 687 bis 766.)

VII. Gruppe.

Nahrungs- und Genussmittel.

(Seite 767 bis 974.)

VIII. Gruppe.

Chemische Technologie der Faserstoffe.

(Seite 975 bis 1039.)

IX. Gruppe.

Sonstige organisch-chemische Gewerbe.

(Seite 1040 bis 1134.)

X. Gruppe.

Apparate.

(Seite 1135 bis 1177.)

III*

Kurze Bezeichnungen der benutzten Zeitschriften.

Alkohol (Berlin)	*Alk.*
American Chemical Review (Chicago)	*Am. Rev.*
— Chemical Journal (Baltimore)	*Am. Chem.*
— Manufacturer and Iron World (58, 59)	*Am. Iron*
— Journal of Science (Sillimann)	*Am. Science*
— - - Industrie (Pittsburgh)	*Am. Industr.*
Amerikanische Bierbrauer	*Am. Bierbr.*
Analyst (The) (London)	*Anal.*
Annalen der Oenologie	*Ann. Oenol.*
— der Landwirthschaft	*Ann. Landw.*
— der Physik und Chemie (Wiedemann)	*Ann. Phys.*
— für Gewerbe und Bauwesen (Glaser)	*Ann. Glaser*
Annales agronomiques	*Ann. agr.*
— de chimie et de physique	*Ann. chim.*
— des Mines (Paris)	*Ann. min.*
— industrielles (Paris)	*Ann. ind.*
Archiv für Pharmacie	*Arch. Pharm.*
— für Hygiene	*Arch. Hygiene*
Archives de pharmacie	*Arch. ph.*
Bayrisches Brauer-Journal (Nürnberg)	*B. Brauer.*
Bayrisches Industrie- und Gewerbeblatt (München)	*Bayer. Ind.*
Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie	*Beibl..Phys.*
Berg- und hüttenmännisches Jahrbuch (Wien)	*Bergh. J.*
Berg- und hüttenmännische Zeitung (Leipzig)	*Berghzg.*
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft	*Ber. deutsch.*
— der österr. Gesellschaft z. Förder. d. chem. Industrie	*Ber. österr.*
Bierbrauer (Der)	*Bierbr.*
Blätter für Zuckerrübenbau (Berlin)	*Bl. Zucker.*
Böhmische Bierbrauer (Der)	*Böhm. Bier.*
Boston Journal of Chemistry	*Boston.*
Branntweinbrenner (Der)	*Branntw.*
Brauer und Mälzer (Der) (Chicago)	*Brauermalz.*
Brautechnische Rundschau (Mährisch-Ostrau)	*Brautechn.*
Braumeister (Der) (Chicago)	*Braum.*
Brauerzeitung (Norddeutsche)	*Brauerzg.*
Brewer's Journal (The)	*Brew. J.*
Bulletin de l'Académie royale de Belgique	*Bull. Belg.*
— de l'Association belge des Chimistes	*Bull. Assoc.*
— - - des chimistes des sucreries et de distillerie de France (Paris)	*Bull. sucr.*
— de la Société chimique de Paris	*Bull. chim.*
— - - - d'Encouragement (Paris)	*Bull. encourag.*
— - - - ind. de Mulhouse	*Bull. Mulh.*
— - - - ind. de Rouen	*Bull. Rouen.*
— - - - de l'industrie minérale (St. Etienne)	*Bull. min.*

Bulletin de la Station agricole exp. de Gembloux	*Bull. Gembl.*
Bulletinul Soc. de Sciinte Fizice Bucuresci	*Bull. Fizice.*
Centralanzeiger für Ziegel- und Kalkindustrie	*C. Ziegel.*
Centralblatt für Bakteriologie, 2. Abtheil.	*C. Bakt.*
— für die Textilindustrie (Berlin)	*Centr. Text.*
Chemical News (The) (London)	*Chem. N.*
— Trade Journal	*Chem. Trad.*
Chemikerzeitung	*Chemzg.*
Chemische Industrie (Die)	*Chem. Ind.*
Chemisches Centralblatt	*Chem. Centr.*
Chemische Revue über die Fett- und Harzindustrie	*Chem. Rev.*
Civilingenieur (Der)	*Civiling.*
Comptes rendus (Paris)	*C. r.*
Comptes rendus de la Société de l'industrie minérale (St. Etienne)	*C. miner.*
Corps gras industriels (Les)	*Corps gras*
Deutsch-Amerikanische Apothekerzeitung	*D. Am. Ap.*
Deutsche Bauzeitung	*D. Bauzg.*
— Bierbrauer	*D. Bierbr.*
— Chemikerzeitung	*D. Chemzg.*
— Färberzeitung	*D. Färberzg.*
— Zuckerindustrie (Die)	*D. Zucker.*
Dingler's polytechnisches Journal	*Dingl.*
Elektrotechnische Zeitschrift (Berlin)	*Elektrot.*
Engineer (London)	*Engineer*
Engineering (London)	*Engineering*
— and Mining Journal (New-York)	*Eng. Min*
Färberzeitung	*Färbz.*
Fischer's Jahresbericht ü. d. Leistungen d. chem. Technologie	*J.*
Forschungen auf dem Gebiete der Viehhaltung	*F. Viehh.*
Gambrinus (Wien)	*Gambr.*
Gastechniker (Wien)	*Gastechn.*
Gasworld (The) (London)	*Gasw.*
Gazzetta chimica italiana	*Gazz. ital.*
Génie civil (Le) (Paris)	*Génie*
Gerber (Der)	*Gerber*
Gerberzeitung	*Gerbzg.*
Gesundheitsingenieur (München)	*Gesunding.*
Giornale di Farmacia, die Chimica (Turin)	*Giornale*
Glückauf (Essen)	*Glf.*
Hopfenlaube (Die)	*Hopfenl.*
Hopfenzeitung (Allgemeine)	*Hopfzg.*
Iron (London)	*Iron*
Iron Age (The) (New-York)	*Ironag.*
Jern-Kontorets Annaler (Stockholm)	*Jernk.*
L'Industria (Mailand)	*Industria*
Industries & Iron (London)	*Industries.*
Journal de l'éclairage au gaz	*J. éclair.*
— des fabricants de sucre et des destillateurs	*J. sucre.*
— de pharmacie et de chimie	*J. pharm.*
— der russisch phys.-chemischen Gesellschaft	*J. russ.*
— für Gasbeleuchtung	*J. Gasbel.*
— für Landwirthschaft	*J. Landw.*
— für praktische Chemie	*J. prakt.*
— of Gaslighting	*J. Gaslight.*
— of the American Chemical Society (Easton)	*J. Amer.*
— of the Chemical Society	*J. Soc.*
— of the Franklin Institute (Philadelphia)	*J. Frankl.*

Journal of the Society of Arts	*J. Arts*
— of the Society of Chemical Industry (London)	*J. Chemical*
— of the Society of Dyers and Colourists	*J. Colour.*
— of the Iron and Steel Institute	*J. Iron*
Keramische Rundschau (Coburg)	*Keram.*
Landwirthschaftliche Versuchsstation (Die)	*Landw. Vers.*
— Jahrbücher (Berlin)	*Landw. Jahrb.*
Liebig's Annalen der Chemie	*Lieb. Ann.*
Metallarbeiter (Der)	*Metallarb.*
Milchzeitung	*Milchzg.*
Mittheilungen a. d. Königl. techn. Versuchsanstalten zu Berlin	*M. Berlin.*
— des bayrischen Gewerbemuseums	*M. bayer. G.*
— der Oesterr. Versuchsstation f. Brauerei in Wien	*M. Brauer.*
— des Technologischen Gewerbemuseums (Wien)	*M. Wien.*
Monatshefte für Chemie	*Monat. Chem.*
Monatsschrift für Textilindustrie (Leipziger)	*M. Textil.*
Moniteur scientifique (Paris)	*Mon. sc.*
Montan-Industrie-Zeitung (Ungarische)	*Montan*
Neue Brennereizeitung	*N. Brennzg.*
— Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie	*N. Rübenz.*
Oesterreichs Wollen- und Leinenindustrie	*Oesterr. Woll.*
Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen	*Oesterr. Bergh.*
Oesterreichisch-Ungar. Zeitschrift für Zuckerindustrie	*Oesterr. Zucker*
Official Gaz. Unit. States Pat. Off.	*Off. Pat.*
Oil, Paint and Drug Reporter	*Oil*
Papierzeitung (Berlin)	*Papierzg.*
Pharmaceutische Centralhalle	*Ph. Centrh.*
— Rundschau (New-York)	*Ph. Rundsch.*
— Zeitung (Berlin)	*Pharmzg.*
— — für Russland	*Ph. Russ.*
Photographische Rundschau (Halle)	*Photogr.*
Polytechnisches Centralblatt (Berlin)	*Pol. C.*
Proc. of the Royal Soc. of London	*Proc.*
Protokolle des Petersburger polytechnischen Vereins	*Prot. Petersb.*
Revue de chimie industrielle (Paris)	*Rev. ind.*
— de chimie analytique appliquée (Paris)	*Rev. anal.*
— internationale des falsifications	*Rev. fals.*
— universelle des Mines (Lüttich)	*Rev. univ.*
Rigasche Industriezeitung	*Riga Indzg.*
Schwäbische Bierbrauer (Der)	*Schwäb. Bier.*
School of Mines Quarterly	*School Min.*
Seifenfabrikant (Der) (Berlin)	*Seifenf.*
Société industrielle du Nord de la France	*Soc. France.*
Sprechsaal (Der)	*Sprechs.*
Stahl und Eisen (Düsseldorf)	*Stahleisen*
Stazioni sperimentali agrarie italiane (Rom)	*Staz. ital.*
Sucrerie indigène (La)	*Sucr. ind.*
— belge	*Sucr. belg.*
Sugar cane	*Sugar*
Technische Blätter (Prag)	*Techn. Bl.*
Technische Mittheilungen für Malerei	*Techn. Maler.*
Technologiste (Le)	*Technol.*
Technology Quarterly (Boston)	*Techn. Q.*
Tekniske Forening (Copenhagen)	*Tekn. For.*
Teknisk Tidskrift	*Tekn. Tids.*
Textile Colorist (Philadelphia)	*Text. Color.*
— Manufacturer	*Text. Man.*

Thonindustriezeitung	*Thonzg.*
Transact. of the American Inst. of Mining Engineers	*Transact.*
Trudy bak. otd. imp. russk. techn. obschtsch	*Trudy russk.*
Verhandlungen des Vereins zur Beförderung d. Gewerbfleisses	*Verh. Gewerbfl.*
Veröffentlichungen des Kaiserl. Gesundheitsamtes	*Ver. Gesundh.*
Vierteljahrsschrift (Deutsche) für öffentliche Gesundheitspflege	*V. öffent.*
Weinlaube (Die)	*Weinlaube*
Western Brewer (The) (Chicago)	*West. Br.*
Wochenschrift für Brauerei	*W. Brauer.*
— des Centralvereins für Rübenzucker-Industrie	*W. Zucker.*
— des niederösterreichischen Gewerbevereins	*W. Gew.*
Zeitschrift des Oberschlesischen Berg- und Hüttenvereins	*Z. Oberschl.*
— des Vereins akadem. geb. Zuckertechniker	*Z. akad.*
— des Vereins deutscher Ingenieure	*Z. Ingen.*
— des Vereins für die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches	*Z. Zucker.*
— für Biologie	*Z. Biol.*
— für angewandte Chemie	*Z. angew.*
— für Elektrochemie	*Z. Elektr.*
— für Hygiene	*Z. Hyg.*
— für analytische Chemie	*Z. anal.*
— für anorganische Chemie	*Z. anorg.*
— für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen	*Z. Bergh.*
— (allgemeine) für Bierbrauerei und Malzfabrikation	*Z. Bierbr.*
— für das gesammte Brauwesen	*Z. Brauw.*
— für Instrumentenkunde (Berlin)	*Z. Instr.*
— für landwirthschaftliche Gewerbe	*Z. landw.*
— für Nahrungsmitteluntersuchung und Hygiene	*Z. Nahrung.*
— für physikalischen und chemischen Unterricht	*Z. Unterr.*
— für physikalische Chemie	*Z. physik.*
— für physiologische Chemie	*Z. physiol.*
— für Spiritusindustrie	*Z. Spirit.*
— für Zuckerindustrie in Böhmen	*Z. Böhmen.*
— für praktische Geologie	*Z. Geol.*
— für die gesammte Kälteindustrie	*Z. Kälte.*
— der deutschen geologischen Gesellschaft	*Z. geologisch.*

Ein * bedeutet: mit Abbildung.

Abkürzungen der Maasse, Gewichte u. s. w.

Meter	*m*	Hektokilogr. (100 k)	*hk*
Centimeter	*cm*	Kilogramm	*k*
Millimeter	*mm*	Gramm	*g*
Cubikmeter	*cbm*	Milligramm	*mg*
Hektoliter	*hl*	Hektowärmeeinh. (100 w.)	*hw*
Liter	*l*	Wärmeeinheit	*w*
Cubikcentimeter	*cc*	Meterkilogramm	*mk*
Tonne (1000 k)	*t*	Pferdestärke	*Pf.*

I. Gruppe.

Chemische Technologie der Brennstoffe.

Holz, Torf, Kohle, Koks.

Destillation von Holz. Nach A. Schmidt (D. R. P. Nr. 89 120) wird an geeigneter Stelle des Abzugsrohres der Destillirretorte vorerwärmte Luft eingeblasen. Einerseits übt die eingeblasene Luft eine Saugwirkung auf die in der Retorte sich entwickelnden Gase aus, verursacht deren beschleunigte Ableitung aus derselben und verhindert damit die Zersetzung der entstandenen Destillationsproducte, andererseits wirkt aber der Sauerstoff dieser eingeblasenen Luft oxydirend auf die Gase. Da bei der trockenen Destillation von Holz stets auch Aldehyd entsteht und dieser sich durch eine leichte Oxydirbarkeit zu Essigsäure auszeichnet, so bewirkt das Einblasen von Luft zu gleicher Zeit infolge der Oxydation der Destillationsproducte eine höhere Ausbeute an Essigsäure.

Trocknen von Torf. Nach Schönemann & Co. (D. R. P. Nr. 88 948) wird der aus dem Moor gewonnene Rohtorf zunächst auf Siebe gebracht, um ihn von seinen beigemengten Fasern zu befreien. Die entfaserte Torfmasse gelangt hierauf in mit Rührwerken versehene Bottiche, in welchen sie unter Wasserzufluss in einen dünnflüssigen Brei oder Schlamm verwandelt wird. Aus diesen Bottichen wird der Torfbrei mittels Schlammpumpen in sog. Kammerfilterpressen hineingepumpt. Sind die Kammern vollständig mit Brei angefüllt, so werden die Schlammpumpen umgeschaltet, und es wird durch dieselben nunmehr statt Torfbrei atmosphärische Luft in die Filterpresse hineingepumpt und dadurch die Masse einem hohen Luftdruck ausgesetzt, welcher bis zu etwa 20 Atm. gesteigert werden kann. Die Pressluft verdrängt sämmtliches in die Rührbottiche neu zugeführte Wasser, und etwa die Hälfte des ursprünglichen Wassergehalts des Rohtorfes. Die in der Presse sich bildenden Torfkuchen fallen beim Lüften derselben heraus, werden zerkleinert und so behufs Nach- und Fertigtrocknens in mit Dampf geheizte Trockenöfen übergeführt. Hier wird die Masse infolge ihres stark herabgeminderten Wassergehaltes schnell fertig getrocknet. Der Dampftrockenofen kann durch den Auspuffdampf der Brikettmaschine beheizt werden. Aus

diesem Ofen kommt das Material schliesslich in die Brikettpresse, in welcher es unter hohem Druck verdichtet und geformt wird.

Verarbeitung von Torf. Nach M. M. Rotten (D. R. P. Nr. 83 332) enthalten die Kleintheile des Torfes, d. h. diejenigen Theile desselben, welche sich im Wasser ab- und durch ein gelochtes Blech oder ein Sieb von etwa 1 mm breiten Lochungen oder Maschen hindurchspülen lassen, 1. Fasern, 2. Schlamm, 3. sonstige Pflanzentheile. Wenn man diese drei Stoffe von einander absondert, so sind die Fasern als Papierstoff, der Schlamm als Stoff zu schwerem Back- oder Presstorf, die sonstigen Pflanzentheile als Stoff zu leichtem Backtorf und zu gereinigter Torfstreu verwendbar. Zu der Absonderung sind erforderlich eine Sortirvorrichtung und ein Sieb oder gelochtes Blech mit feinen, etwa $^1/_4$ mm breiten Maschen oder Lochungen. Die Sortirvorrichtung besteht in einem Kasten, der durch Querwände in seinem Innern, welche nicht ganz die Höhe seiner Aussenwände haben, in mehrere Abtheilungen getheilt ist, und dessen hintere Aussenwand mit einer Oeffnung versehen ist. Das Sieb oder gelochte Blech wird ausserhalb dieser Oeffnung, und zwar in mindestens gleicher Breite, aber etwa 0,5 m niedriger wie letztere angebracht und mit Wandungen versehen, welche den seitlichen Wasserabfluss von demselben hindern.

Braunkohlenablagerungen Bayerns. Nach C. W. v. Gümbel (Z. Geol. 1896, 114) werden die Braunkohlenvorkommen des nördlichen Bayerns, besonders in der Rhön (Sieblos, Bischofsheim) nicht mehr abgebaut, sondern nur noch die Lager im Oligocän bei Peissenberg, Penzberg und Miesbach. Die hier gewonnene Pechkohle hat hohen pechartigen Glanz und ähnelt äusserlich einer magern echten Steinkohle; sie kokt nicht.

Tertiäre Pechkohle in Wirtatobel bei Bregenz bildet nach W. v. Gümbel (Oesterr. Bergh. 1896, 115) eine Einlagerung in der oberen Meeresmolasse (Untermiocän). Die Kohle ist eine typische Pechkohle, Steinkohlen ähnlich, schwarz, fettglänzend, im Strich tief schwarzbraun, mager, nicht backend, nicht verkokbar, leicht entzündlich. Die Verunreinigung mit Schwefelkies ist eine geringe. Bei der trockenen Destillation entwickelt sich Leuchtgas in nur geringer Menge neben Essigsäure und essigsaurem Ammoniak. Nach der Behandlung dünner Splitter der Kohle mit Bleichflüssigkeit (chlorsaures Kalium und concentrirte Salpetersäure) und dann mit Alkohol zeigen sich in dem unter dem Mikroskop betrachteten Rückstand einzelne langgestreckte getüpfelte Zellen und in grösserer Menge Epidermalgebilde. Aehnliche Wahrnehmungen lassen sich auch an den Rückständen nach Einwirkung von Chromsäure und concentrirter Schwefelsäure machen. Die Hauptmasse der Kohle besteht, wie sich an bis zur Durchsichtigkeit gebrachten Dünnschliffen zeigt, aus anscheinend gleichförmiger, amorpher Masse (Z. angew. 1896, 239).

Braunkohlengruben in Ungarn wurden besprochen (Berghzg. 1896, 313).

Pilsener Kohlenmulde und ihre geologischen Verhältnisse bespricht K. A. Weithofer (Berghzg. 1896, 345). — Braunkohlenbergbau in Böhmen beschreibt Remy (Z. Bergh. 1896, 55) und L. Maderspach (Oesterr. Bergh. 1896, 500).

Braunkohlenanalysen[1]) von G. Hattensauer (Bergh. J. 1896, Sonderabdr.):

	Zenica in Bosnien		Majevica in Bosnien		Montenegro	Nagy-Kovacsy	Brüx	
	I.	II.	I.	II.			I.	II.
Kohlenstoff . . .	53,45	54,61	66,54	66,06	58,97	46,64	63,27	64,50
Wasserstoff . . .	3,64	4,21	4,45	4,58	3,85	3,75	4,91	4,64
Sauerstoff u. Stickst.	19,09	20,03	15,96	15,51	16,83	18,56	18,97	18,16
Schwefel a. Sulfat .	0,70	0,38	1,16	0,68	0,59	0,06	—	—
„ verbrennl.	2,69	3,07	4,58	4,94	0,56	6,28	—	—
Asche	10,13	9,55	11,60	12,55	4,70	15,05	5,05	1,45
Wasser	13,69	11,60	1,45	1,30	15,65	16,00	7,80	11,25
Koksausbr., aschefrei	38,9	39,5	44,9	46,6	41,7	34,9	41,8	42,2

Neue Aufschlüsse im Pfalz-Saarbrücker Steinkohlengebirge ergeben nach v. Gümbel (Z. Geol. 1896, 169), dass die Saarbrücker flötzreichen Schichtenreihen sich nach NO fortsetzen.

Die Sattelflötze und die hängenden Schichten auf der nördlichen Erhebungsfalte des oberschlesischen Steinkohlenbeckens beschreibt eingehend C. Gaebler (Z. Bergh. 1896, *102).

Flötzablagerung in der Emscher Mulde des Ruhr-Steinkohlenbeckens. Nach M. Schulz-Briesen (Z. Bergh. 1896, 12) verschiebt sich der Schwerpunkt des Bergbaues im Rheinisch-westfälischen Steinkohlenbecken stetig nach Norden. Die südlichste der vier Hauptmulden, die Wittener Mulde tritt jetzt hinter der Bochumer und Stoppenberger Mulde zurück und die nördlichste, die Horst-Recklinghausener Mulde gewinnt an Bedeutung durch ihre gewaltigen Ablagerungen an Gas- und Gasflammkohlen.

Steinkohlen Oberschlesiens. Nach einem Vortrage von Bremme (am 20. Sept. in Gleiwitz) werden in Oberschlesien Flötze von 1 bis 1,5 m Mächtigkeit, welche in anderen Revieren als sehr stark gelten, im Centralrevier, wo die durchschnittliche Mächtigkeit 3 bis 7 m beträgt und selbst 9 bis 12 m nicht selten sind, häufig gar nicht abgebaut. Hierzu treten nun noch für die Gewinnung sehr vortheilhafte Lagerungsverhältnisse. Auf einer durch die Orte Zabrze, Königshütte, Laurahütte und Rosdzin und weiter nach Polen hinein sich erstreckenden Erhebungslinie bilden die Schichten des productiven Steinkohlengebirges eine Reihe von Sätteln (Flötzberge), bekannt als der Zabrze-Myslowitzer Flötzzug, in welcher namentlich eine grosse Zahl liegender Flötze von besonderer Mächtigkeit und Reinheit emporgehoben ist. Von diesem Flötzzuge ist die unter dem Namen „Sattelflötze“ bekannte die werthvollste und

---

1) Vgl. Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe (Braunschweig 1896), S. 499.

interessanteste. Ihr gehören im Westen die Flötze Pochhammer (6 m), Reden (3 m), Heinitz (3 bis 4 m) und Schuckmann (6 bis 9 m) und im Osten Oberbank, Niederbank, Oberflötz und Niederflötz an. Hier geht der wichtigste, älteste und ausgedehnteste Bergbau um, die Kohle lagert in nur mässiger Tiefe. — Von dem von West nach Ost verlaufenden Sattelzuge senken sich die Flötze nach beiden Seiten ein, um sich im Norden jenseits des über dem Muldentiefsten gelegenen Beuthen unter den Triasschichten wieder emporzuheben. Nach Süden bezw. Südwesten bilden die Flötze wahrscheinlich einen zweiten Sattel, auf dem die Gruben des Rybniker Reviers bauen. Das ganze Schichtensystem des Zabrze-Myslowitzer Zuges erfährt in der Richtung von West nach Ost insofern eine Aenderung, als die Zwischenmittel der Flötze sich im Allgemeinen verschwächen und die Mächtigkeit nach Osten zu abnimmt. Die im Westen vollständig getrennten Sattelflötze Pochhammer (6 m) und Reden (3 m) vereinigen sich nach Osten zu durch Verdrückung des Zwischenmittels zu einem Flötz von 10 bis 12 m Mächtigkeit. Im äussersten Osten, in Polen, finden sich solche Zusammenlegungen von ganz enormer Mächtigkeit. — Die Kohle des oberschlesischen Reviers zeichnet sich durch ihre Reinheit aus, die Aschengehalte sind so gering, dass eine Nasswäsche fast ganz entbehrlich ist, der Schwefelgehalt bleibt meist unter 1 Proc. Da der überwiegend grösste Theil des Inhalts der im Abbau befindlichen Flötze aus magerer, langflammig brennender Kohle besteht, so bilden dieselben bei directer Verwendung zwar ein ausgezeichnetes Heizmaterial, sind aber zur Verkokung völlig unbrauchbar. Nur ein kleiner Theil besteht aus Sinterkohle, die sich der eigentlichen Fett- oder Backkohle mehr nähert. Im Allgemeinen gilt hier die Regel, dass die Backfähigkeit vom Liegenden zum Hangenden und von Westen nach Osten des Flötzzuges abnimmt. Die im äussersten Westen im Felde der Königin Luisegrube gebauten liegendsten Sattelflötze Pochhammer und Reden sind vornehmlich diejenigen, welche die beste Kokskohle des Landes liefern. Auch hangendere Flötze führen, besonders wo sie an den Abhängen der Flötzsattel stärker und durch undurchlässige Schichten überlagert sind, an einzelnen Stellen noch mässig verkokbare Kohle, doch rührt die Hauptmasse der Kokskohle aus den liegendsten Flötzen des westlichen Theiles her. — Von der Gesammtförderung i. J. 1895, rund 18 Millionen Tonnen, dürften kaum 2 Millionen als verkokungsfähige Sinter- und Backkohle anzusprechen sein. Hiervon entfielen 1 580 000 t sogenannte Fettkohlen an die Kokereien und 420 000 t grösstentheils an die Gasanstalten. Die nichtbackende gröbere Kohle wird als Hausbrand- und Heizkohle im östlichen Deutschland, Oesterreich-Ungarn und, weniger in Polen, die minderwerthigen Staub-, Klein- und Schieferkohlen an die inländischen Puddel- und Walzwerke und die Zinkhütten abgesetzt. Von letzterer verbrauchten im Jahre 1895 die Puddel-, Walz- und Stahlwerke 960 000 t, die Zinkhütten 550 000 t. Letztere würden ohne diesen reichlich vorhandenen billigen Brennstoff nicht in der Lage sein, die meist armen Zinkerze noch zu verhütten. Zur Brikettfabrikation wird

die nicht backende Staubkohle erst seit den letzten Jahren in zwei Anstalten benutzt. — Die Analyse der allerbesten Kokskohle des Pochhammerflötzes ergibt: 79,57 Proc. Kohlenstoff, 5,01 Proc. Wasserstoff, 9,48 Proc. Sauerstoff, 1,10 Proc. Stickstoff, 0,80 Proc. Schwefel und 4,84 Proc. Asche. Das Tiegelausbringen an Koks aus diesem Muster betrug 72,55 Proc. Kohle von dieser Beschaffenheit allein verkokt, würde ein den westfälischen Marken nahekommendes Product ergeben, doch ist es aus bergbautechnischen und wirthschaftlichen Gründen nicht möglich, die liegenden Flötze in solchem Maasse anzugreifen, dass die Nachfrage allein durch sie gedeckt werden könnte, vielmehr müssen auch aus höher gelegenen Flötzen Kohlen von geringerer Backfähigkeit zur Verwendung in den Koksöfen beigemischt werden, wodurch der oberschlesischen Koksofentechnik recht schwere Aufgaben gestellt werden. — Die bedeutendste Förderung an Koks- und Gaskohle hat die Königin Luisengrube mit ihren Sattelflötzen auf dem Ost- und Südabhange des Zabrzer Sattels. Von den zu Kokereizwecken i. J. 1895 verbrauchten 1 580 000 t entfallen auf sie allein rund 950 000 t. Der Rest wurde aufgebracht von:

1) Der Concordiagrube, für die Appolt- und Collin-Oefen der Donnersmarckhütte für den Eigenbedarf ihrer Hochöfen	140 000 t
2) der Deutschlandgrube und Schlesiengrube bei Schwientochlowitz für die Otto-, Appolt- und Collin-Oefen der Donnersmarck'schen Falvahütte	135 000 t
3) der Hedwigwunschgrube für das Borsigwerk	77 000 t
4) der Brandenburggrube bei Ruda	100 000 t
5) der cons. Florentinegrube für die Hubertushütter Kokerei .	112 000 t
6) der Paulus-Hohenzollerngrube	52 000 t
7) der Königsgrube	14 000 t

In geschlossenen Oefen gibt die Kohle im Mittel ein Ausbringen von etwa 59 Proc. Stückkohle, 4 Proc. Würfelkoks, 4 Proc. Kleinkoks, 5 Proc. Zünder. Der Stückkoks findet ausschliesslich im Hochofen Verwendung, während Würfel- und Kleinkoks für gewerbliche Zwecke und Hausbrand, und Zünder als Reductionsmaterial für die Zinkhütten abgesetzt werden. — Nachdem in der Gegend von Zabrze viele Decennien hindurch vornehmlich die Kohle der Königin Luisegrube in Bienenkorböfen verkokt worden war, ist während der letzten 12 Jahre ausserordentlich viel geschehen, um die in so beschränktem Maasse zur Verfügung stehende Kokskohle in besserer Weise, auch durch Gewinnung von Nebenproducten, auszunutzen. F. Friedländer war der erste, der (1884) die in Westfalen im Entstehen begriffene Nebenproductenindustrie nach Oberschlesien übertrug. Vornehmlich werden Otto-Oefen verwandt, 720 Otto-Kammern sind im Betriebe, 150 im Bau begriffen. Der Kohlendurchsatz in diesen Oefen beträgt über 700 000 t jährlich. Ausserdem sind noch folgende Arten von Oefen mit Nebenproductengewinnung im Betriebe: Appolt-Oefen in Donnersmarckhütte, Hubertushütte und Falvahütte, stehende Collin-Oefen in Donnersmarckhütte und Falvahütte, Winzek-Oefen in Friedenshütte, Dilla'sche Oefen in Königshütte, Fritsche-Oefen auf der Koksanstalt Glückauf. Eine

Besserung der Koksqualität wird erst in dem Maasse eintreten, als der fortschreitende Abbau der hangenderen Flötze erlaubt, die liegendsten in grösserem Umfange für die Versorgung der Kokereien heranzuziehen. I. J. 1895 belief sich die Koksgewinnung auf rund 938 000 t Stück-, Würfel- und Kleinkoks und 84 000 t Zünder, wovon die oberschlesischen Hochofenwerke 712 000 t Stückkoks verbrauchten.

Steinkohlen von Eibenthal in Südungarn (Berghzg. 1896, 305). Die anthracitische Kohle hat folgende Zusammensetzung:

	roh	aschenfrei
Kohlenstoff	80,77 Proc.	91,35 Proc.
Wasserstoff	3,59	4,06
Sauerstoff	2,58	2,92
Stickstoff	0,75	0,85
Schwefel	0,73	—
Phosphor	0,002	—
Asche	11,66	—
Hygroskop. Wasser	0,65	—

Steinkohlen in Norwegen. Auf Andö, der nördlichsten Lofoteninsel, ist ein Steinkohlenlager von 9 km Länge und 5 km Breite festgestellt; an der Oberfläche befindet sich ein 3 bis 4 m mächtiges Torfmoor, dann folgen bis 140 m Tiefe die Kohlenflötze (Z. Geol. 1896, 416).

Neues Kohlenlager in Altcastilien beschreibt F. Laur (Berghzg. 1896, 323); dasselbe soll sehr bedeutend sein.

Englischen Kohlenbergbau beschreibt E. Gelhorn (Stahleisen 1896, 1) und L. Hoffmann (Berghzg. 1896, 237).

Türkische Kohlen. Die einzigen wirklichen Steinkohlen des Landes, die des Bassins von Eregli (Heraklea) am Schwarzen Meer, werden noch immer nach dem alten Raubbausystem abgebaut. Die Ausbeute beträgt etwa 150 000 t jährlich, die von der kaiserlich türkischen Marine abgenommen werden.

Kohlenlager in Bulgarien und Serbien (Berghzg. 1896, 298); — Kohlenwerk Sanct Makar in Ostsibirien ist seit 1894 im Betriebe (das. S. 297).

Kohlenvorkommen in der Provinz Mendoza, Argentinien bespricht G. Bodenbender (Z. Geol. 1896, 31).

Steinkohlen in Neuseeland. Die Kohle besitzt 8 bis 15 Proc. Asche, ist gewöhnlich bituminös, aber nicht backend; das untere Carbon enthält bisweilen gute Cannelkohle. Bis 1875 fehlen Angaben; von da bis einschliesslich 1881 wurden 68 616 t gefördert und 8803 t i. J. 1882 (155 700 Fs.); 1893 förderte man aber 43 198 t (809 975 Fs.), welche in den Städten 22,50 bis 25,00 Fs. kosten. Die Gesammtgewinnung 1882/93 betrug ungefähr 338 000 t im Grubenwerthe von 4 596 000 Fs. (Berghzg. 1895, 97.)

Steinkohlen in Neu-Caledonien. Die ersten Flötzausbisse auf dem Steinkohlenterrain der Gegend von Nondoué, welches sich auf 1200 ha erstreckt und von Numea, der Hauptstadt Neu-Caledoniens,

ungefähr 25 km entfernt ist, wurden im October 1890 von Jeantet und Caulry entdeckt (Berghzg. 1896, 18).

Metallhaltige Kohle. In der Provinz Mendoza, Argentinien, ist ein grosses Lager einer Kohle aufgeschlossen, welches nach einer Untersuchung (Eng. Min. 61, 81) 15 Proc. Asche enthält; diese enthält 2,9 Proc. Vanadin und 0,23 Proc. Platinmetalle[1]).

Kohle von Yauli in Peru enthält nach Meca (Boletin de minas Dec. 1894) 1,2 Proc. Asche und in derselben 38 Proc. Vanadinsäure.

Methan in Wetterströmen wurde von dem fiskalischen Laboratorium in Saarbrücken (Z. Bergh. 1895, 206) in 652 Analysen festgestellt.

Grube	Förderung im Jahre t	CH_4-Ausströmung	
		in 24 Stunden cbm	auf 1 t Förderung cbm
Schwalbach	334 043	704	0,769
Geislautern	52 122	3 074	21,527
Püttlingen	348 518	6 233	6,528
Gerhard	235 973	19 367	29,956
Serlo	90 735	15 191	61,109
Von der Heydt	253 424	3 624	5,219
Burbachstollen	132 443	5 417	14,925
Lampennest	158 581	1 643	3,782
Dudweiler	467 574	17 491	13,654
Jägersfreude	28 506	794	10,166
Sulzbach	193 165	3 090	5,838
Altenwald	346 229	3 842	4,050
Reden	346 088	20 733	21,868
Itzenplitz	197 521	251	0,464
Heinitz	560 687	9 720	6,327
Dechen	376 490	5 135	4,978
König	383 157	11 330	10,793
Kohlwald	335 632	4 052	4,406
Wellesweiler	26 223	1 918	26,696
Friedrichsthal	201 459	1 885	3,415
Maybach	264 631	9 993	13,783
Camphausen	232 444	13 861	21,766
Kreuzgräben	172 730	11 189	23,644
	5 738 373	170 537	10,847

Die jährliche Gesammtmenge betrug 62 246 000 cbm Methan.

Schlagende Wetter. Nach Analysen von Th. Schlösing (C. r. 122, 398) besteht der brennbare Theil der schlagenden Wetter aus reinem Methan; nur selten kommen kleine Mengen anderer Kohlenwasserstoffe vor. Der nicht brennbare Antheil besteht aus wechselnden Mengen Stickstoff, dessen Ursprung, nach seinem Argongehalt zu

1) Vgl. Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe 1896 S. 548.

schliessen, zweifellos in der Luft zu suchen ist, während der Sauerstoff der letzteren durch die Kohle absorbirt worden ist. (Vgl. Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 552.)

Grubenexplosion zu Karwin ist nach J. Böhm (Oesterr. Bergh. 1896, 429) auf Kohlenstaub zurückzuführen. — Entzündlichkeit des Kohlenstaubes bespricht Galloway (Soc. industr. min. Mai 1895). Wenn Explosionen in trockenen Gruben erfolgen, richtet sich die erzeugte Flamme gegen die rückkehrende Luft und nicht umgekehrt, denn in jener Richtung wird der Kohlenstaub aus den Abbauen herbeigebracht. Der Staub setzt sich auf der Zimmerung so ab, dass er mit der Luft ein explosives Gemenge bildet, sobald eine Störung eintritt. Nach einer Explosion sieht man Rauch oder Staub aus den ausziehenden Schächten entweichen, und wenn auf der Zimmerung Koks sichtbar sind, dann kann man behaupten, dass Kohlenstaub die Explosion verursachte; denn Schlaggase hätten keinen Rauch erzeugt und man hätte auf der Zimmerung keine Koks gefunden.

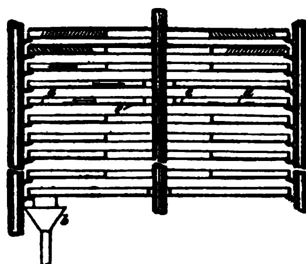
Brikettverfahren für Kohlen. Nach E. Natanson und Th. E. Tyborowski (D. R. P. Nr. 85 152) mengt man Kohlenstaub zuerst mit etwa 1 bis 3 Proc. gepulvertem gelöschten Kalk und dann mit ungefähr 8 bis 10 Proc. Melasse. Die so zubereitete Masse wird in Formen gepresst. Beim Pressen geht die Melasse mit dem Kalk eine Verbindung ein, und die dabei entstehenden Kalksaccharate, welche bald erhärten, machen in kurzer Zeit das Gemenge zu einer harten, dauerhaften und schwer zerbrechlichen Masse.

Verwerthung des Kalkschlammes der Holzessigfabriken. Nach J. Black (D. R. P. Nr. 86 143) werden pflanzliche Abfallstoffe, Sägespähne, Lohe u. dgl. unter Bindung des bei der Holzessigfabrikation entfallenden Kalkschlammes zu Ziegeln geformt; diese werden dann nach vorausgegangener Trocknung und durchlässiger Aufstapelung im Strom der Feuergase einer Feuerung unter Luftabschluss verkohlt, indem man die Gase durch einen geschlossenen Raum, in welchem die Ziegel vor dem Anschüren aufgestapelt wurden, saugt und dabei die Hitze so regelt, dass man anfangs mit niederer Temperatur einwirkt. Die Theerdämpfe schlagen sich auf den Ziegeln nieder bezw. dringen in dieselben ein. Die Temperatur wird dann allmählich gesteigert, wobei der leichtere Antheil des Theeres verdampft, der schwerere Antheil dagegen innerhalb der Ziegel verkokt und dadurch die verkohlenden Holz- u. s. w. Theilchen mit einander verbackt. Gleichzeitig mit den Destillationsproducten der Sägespähne u. s. w. entweicht auch der Essigsäuregehalt des Kalkschlammes vorwiegend in Gestalt von Aceton. Den abgesaugten Gasen wird der Gehalt von Essigsäure, Aceton, Theer u. s. w. durch Abkühlung entzogen und der gasige Rest zur Heizung verwendet. Der Verkohlungsprocess ist vollendet, sobald die Gase sich frei von Destillationsproducten erweisen. Die hierfür nöthige Zeit lässt sich leicht nach einiger Erfahrung bestimmen. Die erhaltenen Kohleziegel kühlt man im Ofen etwas ab und führt sie dann

in gut gegen Luftzutritt gesicherte Kühlräume über. Nach völliger Abkühlung bilden die Ziegel ein sehr ausgiebiges, festes Brennmaterial, welches langsam ohne Rauch verbrennt und sich durch diese Eigenschaften als vortheilhaft zum Heizen von Wagen, Plätteisen u. s. w. erwiesen haben soll.

Trockenvorrichtung für Braunkohle. Nach A. Mann (D. R. P. Nr. 84 665) wird das Gemenge von Staub und Körnern der geförderten nassen Kohle zunächst bis zur Trockenreife des Staubes gemeinsam erhitzt. Hierauf nimmt man eine Abscheidung des fertig getrockneten Staubes vor und unterzieht den verbleibenden Rest an Körnern und Knorpeln weiter allein dem Trockenprocess. Zur Ausübung dieses Verfahrens verwendet man vortheilhaft einen Dampftellerofen, indem man einen Teller *a* (Fig. 1) verbreitert, der mit einem Siebring *e* ausgestattet ist. Sobald das Gemenge von Körnern und Staub auf Teller *a* fällt, wird der Staub durch den Siebring abgesiebt, fällt auf den letzten Teller und gelangt von hier in den Ablauf *b*. Die gröberen Stücke wandern im Ofen weiter von Teller zu Teller, bis auch sie den Ablauf erreichen.

Fig. 1.



Verbesserung beim Bergwerksbetriebe in Preussen (Z. Bergh. 1896, 196). Trocknung von nasser Staubkohle. Seit einigen Jahren wurde von der Emanuelgrube bei Radlin (Bergrevier Ratibor) die geförderte Staubkohle im ungewaschenen Zustande zu Briketts verarbeitet. Da sich aber herausstellte, dass der Aschengehalt dieser Briketts zu hoch war, entschloss sich die Verwaltung zur Verwendung gewaschener Staubkohle überzugehen, die Abtrocknung derselben aber in einem besonderen Apparate vorzunehmen. Es kam ein rotirender Tellerofen von 6 m Durchmesser zur Aufstellung, dem die bereits mit Pech gemischte, nasse Staubkohle durch ein Becherwerk zugeführt wird. Die Abtrocknung geschieht durch offenes Feuer. Dasselbe streicht zunächst über den rotirenden Teller und geht dann unter demselben in einen Canal, der die Feuerungsgase dem Schornstein zuführt. Die Einrichtung, welche für eine Darstellung von 4000 Ctr. Briketts in 24 Stunden bestimmt ist, bewährt sich sehr gut. Sie ist von der Firma Schüchtermann & Kremer in Dortmund zur Ausführung gelangt.

Die Herstellung von Braunkohlen-Industrie-Briketts hat im Bergreviere West-Cottbus weiteren Eingang gefunden. Auf der Grube Mariannensglück bei Kausche werden als hauptsächlichster Absatzartikel dreitheilige Briketts, deren jeder Theil annähernd einen Würfel von gewöhnlicher Steinstärke bildet, hergestellt. Dieselben haben sowohl bei der Dampfkesselheizung, als auch beim Hausbrande raschen Eingang gefunden. In Berlin werden sie für den letzteren Zweck in Säcken von

50 k Gewicht verkauft, worin im Interesse des Publikums ein grosser Fortschritt gegenüber dem sonst gebräuchlichen Verkauf nach der Stückzahl zu erblicken ist. Die auf Grube Mariannensglück zur Verwendung gelangenden Pressen sind besonders stark gebaut und besitzen bedeutende Umlaufsgeschwindigkeit, so dass mit denselben in 24 Stunden eine Leistung von 8 Doppelwagen erzielt werden soll.

In der Brikettfabrik der Braunkohlengrube Ilse bei Bückgen, Bergrevier West-Cottbus, werden neuerdings die vorhandenen Schulz'schen Röhrentrockenöfen, sowie 2 neue starke Pressen von 120 Umdrehungen vermittels Riemenübertragung von Drehstrommotoren angetrieben. Letztere besitzen je 75 bezw. 50 Pf. Die Grubenverwaltung beabsichtigt, demnächst auch die Nassdienstapparate, sowie die vorhandenen Telleröfen mit elektrischem Antriebe zu versehen.

Zur Beseitigung des aus den Fabrikschloten in das Freie austretenden Flugstaubes sind auf den Werken des Bergrevieres West-Cottbus nachstehend beschriebene Vorrichtungen zur Einführung gelangt. — In der neuerbauten Brikettfabrik der Grube Mariannensglück bei Kausche soll die Geschwindigkeit der von den Trockenapparaten kommenden, staubgeschwängerten Luft beim Durchstreichen von geräumigen, gemauerten Flugstaubkammern verringert und damit dem Staube Gelegenheit zum Niederfallen gegeben werden. Zu diesem Zwecke ist für je 2 Schulz'sche Röhrentrockenapparate gemeinsam eine Kammer zwischen Oefen und Abzugsschloten eingeschaltet und derartig mit gemauerten Scheidern versehen, dass die Abdämpfe der Trockenöfen mehrmals aufwärts und abwärts geführt werden. Hierbei fällt der grösste Theil des mitgeführten Staubes in den unteren sich verjüngenden Theil der Kammer nieder, von wo er in gewissen Zeitabständen ausgetragen wird. Das wiedergewonnene Gut wird der ungetrockneten Kohle zugesetzt. — Auf der Brikettfabrik der Grube Heye I bei Särchen sind zum Zwecke der Staubabscheidung aus den Abdämpfen je 2 Schulz'sche Trockenapparate mit einem Boreasapparate von 2 m Durchmesser versuchsweise verbunden worden. Die Abdämpfe werden hier durch Flügelrad-Ventilatoren angesaugt und tangential in die Boreasapparate eingeblasen. An den Wandungen der letzteren scheidet sich alsdann der grösste Theil des Flugstaubes, vermischt mit einigen Wassertropfen, ab, fällt in den unteren, trichterförmig gestalteten Theil des Apparates und aus diesem durch ein Abfallrohr der Pressenzuführungsschnecke zu. Die aus den Mittelrohren der Boreasapparate austretenden Dämpfe gelangen durch besonders weite, gemauerte Schornsteine ins Freie. Die alten gemauerten Abzugsschlote sind als Reserve beibehalten worden; dieselben werden für gewöhnlich durch Klappen geschlossen erhalten, welche sich im Falle einer Explosion selbstthätig nach aussen öffnen. Früher wurde der Staub durch Wasserstrahldüsen niedergeschlagen und dem dabei entstehenden dünnflüssigen Schlamme in 3 grossen Klärbecken Gelegenheit zum Absetzen gegeben. Die Beseitigung dieser nahezu 20 cbm täglich ausmachenden, gänzlich unverwerthbaren Schlammmassen erforderte viele menschliche Arbeit.

Bei der jetzigen Einrichtung werden nach angestellten Messungen täglich gegen 3,5 t trockener Staub wieder nutzbar gemacht bei einer Production von 17 Doppelwagen Briketts in der nämlichen Zeit. — Von ähnlicher Beschaffenheit wie auf Heyegrube ist die Entstaubungsanlage für die Schulz'schen Röhrentrockenapparate auf der Brikettfabrik I der Grube Ilse bei Bückgen. — Als ein Nachtheil der Boreasapparate hat sich die, wenn auch geringfügige, Beimischung von Condenswasser- bezw. Regenwassertropfen zu dem wiedergewonnenen und zur Verpressung gelangenden Staube bemerkbar gemacht. Man ist bemüht, diesen Uebelstand durch geeignete Einrichtung der Abzugsschlote und der in letzteren angebrachten Abschlussklappen nach Möglichkeit zu beseitigen.

Kühlvorrichtungen für die zu verpressende Kohle. Um die Selbstentzündung der getrockneten Kohle beim Lagern in den Sammelräumen auszuschliessen, ist es zweckmässig, die Kohle höchstens mit einer bestimmten, durch die Erfahrung zu ermittelnden Temperatur dem Sammelraume zuzuführen. Um diesen Temperaturgrad zu erreichen, genügt es bei Benutzung von Dampftellertrockenöfen den untersten oder mehrere der untersten Teller kalt gehen zu lassen. Bei Verwendung der Schulz'schen Röhrentrockenapparate wird indessen der Einbau besonderer Kühlvorrichtungen erforderlich. Die Einrichtung und Anordnung der letzteren ist in der Brikettfabrik am Crednerschachte der Grube Ottilie Kupferhammer bei Oberröblingen am See, Bergrevier Westlich-Halle, wie folgt, getroffen worden: Die aus den Schulz'schen Röhrentrockenöfen austretende Trockenkohle wird vermittelst Elevator und Transportschnecke zwei siebenetagigen Tellerapparaten, aus 7 mm starken Blechen gebaut, zugeführt. Diese Kühlvorrichtungen sind den Zeitzer Telleröfen nachgebildet und besitzen, wie diese, ein Rührwerk, welches zugleich das Umwenden und die Fortschaufelung der Trockenkohle besorgt. Nach aussen sind die Kühlapparate mit 2 mm starken, behufs Regulirung der Zufuhr der kühlenden Luft verstellbaren Blechmänteln versehen. Die Entfernung der zur Kühlung verwandten Luft erfolgt durch einen Exhaustor, der in einen Boreasapparat von 4 m Durchmesser ausbläst. Für den Fall, dass letzterer einmal ausgeschaltet werden muss, wird die Luft durch Ausschnitte an der Achse der Kühlteller einer durch den Deckel des Apparates hindurchgeführten Esse zugeleitet werden. Letztere ist für gewöhnlich durch einen Schieber verschlossen. Das Ueberschieben der Kohle über den inneren und äusseren Rand der Kühlteller wird durch mit einem Schenkel aufrecht stehenden Winkeleisen verhindert. — Um ferner zu vermeiden, dass die durch Lagern in dem Sammelraume sich erhitzende Kohle zu heiss zur Brikettirung gelangt, wodurch namentlich in den Sommermonaten die erhaltenen Briketts sich zu ihrem Nachtheile in den Eisenbahnwagen bezw. Lagerräumen erhitzen, sind auf der nämlichen Grube Ottilie Kupferhammer die Füllrümpfe über den Pressen als Kühlvorrichtungen gebaut worden. Die Füllrümpfe sind dabei als vierseitige, am unteren (spitzen) Ende abgeschnittene Pyramiden

ausgebildet, welche von zahlreichen, wegerechten, dachförmigen Luftkanälen durchzogen werden (vergl. Fig. 2 und 3). Die Trockenkohle, welche den Füllrümpfen vom Sammelraume aus durch eine Schnecke zugeführt wird, wird beim Hinabrieseln über die Luftkanäle abgekühlt. Die kalte Luft tritt auf der einen Seite der Füllrümpfe frei ein und wird auf der anderen Seite durch einen Abzugsschlot aufgenommen und in das Freie abgeleitet.

Fig. 2.

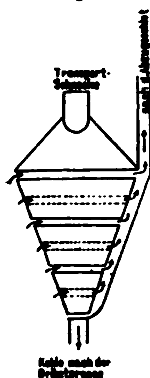
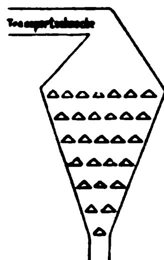


Fig. 3.



Künstlicher Brennstoff von W. B. Hartridge (D.R.P. Nr. 78664) besteht aus einer undurchbrochenen, aber porösen, brennbaren Hülle, die mit Kohle gefüllt ist.

Feueranzünder von J. C. Grüniger (D. R. P. Nr. 87969) besteht aus einer Lederscheibe, zweckmässig in Sternform, mit Docht aus Jute, Werg, Baumwolle oder dergl.

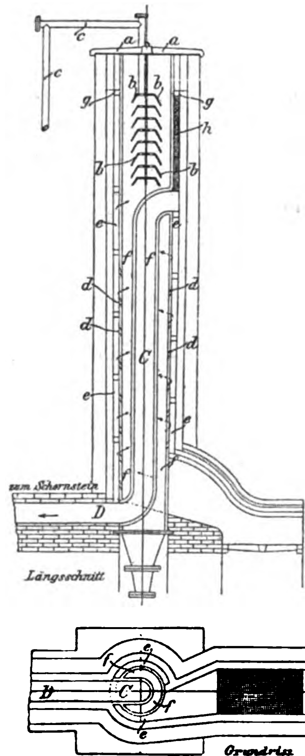
Destillation von Holzkleie und Holzabfällen. Nach F. J. Bergmann (D. R. P. Nr. 88014) wird das Verfahren des Pat. 65447 und 74511 dahin verbessert, dass das an der Luft getrocknete Holz unter einem Drucke von 1000 bis 1500 Atm. zu Briketts geformt wird, welche nun verkohlt werden. Durch die Steigerung des Druckes auf 1000 bis 1500 Atm. soll das im getrockneten Holze noch befindliche Wasser beinahe bis auf die letzte Spur entweichen, so dass die Concentration der Destillationsproducte eine noch weit grössere ist als früher. Infolge des hohen Druckes ist auch die in der Retorte zurückbleibende Kohle fest genug, um ohne Weiteres verladen und verschickt werden zu können. Die Aenderung des Verfahrens soll seine Rentabilität derartig erhöht haben, dass dasselbe nicht mehr auf Holzabfälle beschränkt zu werden braucht, sondern dass es auch auf Stück- und Scheitholz, welche vor dem Trocknen zerkleinert werden müssen, ausgedehnt sich als lohnend erweist. Das Holz braucht aus dem Grunde nicht in Holzmehl verwandelt zu werden, weil diese Umwandlung in vollkommener Weise durch den hohen Druck unter der Presse und die dadurch bedingte starke Erhitzung und Verdampfung des Wassers geschieht, welches dabei die einzelnen Holzstückchen zerreisst.

Zur Herstellung von Torfkohle empfiehlt P. Jebsen (D. R. P. Nr. 88947) Erhitzung des Torfes mittels elektrischer Heizkörper. Es werden z. B. die Wände der Retorte mit Asbest oder einem anderen Isolirmaterial bekleidet und die elektrischen Heizkörper an der Innenseite dieser Auskleidung und ausserdem z. B. in der Mitte der Retorte oder in mehreren Reihen in deren Innenraum angebracht. Der Torf wird dadurch direct erhitzt ohne wesentliche Erwärmung der Retorte.

Verkohlung von Torf. Nach W. Schöning (D. R. P. Nr. 85 837) wird der Torf in längliche Stücke von passender Dicke geschnitten, getrocknet, dann zwischen erhitzte eiserne Platten, Walzen oder Pressen gebracht, welche unter starkem Druck den Torf zusammenpressen, während sie ihn gleichzeitig bis zur Verkohlung erhitzen. Durch dieses Verfahren werden die Torfstücke bei genügend starkem Druck bis auf den fünften Theil ihres ursprünglichen Volumens zusammengepresst.

Verkokungsofen für Braunkohlen der Anhaltischen Kohlenwerke (D. R. P. Nr. 86 144) zerfällt, wie aus den Querschnitten (Fig. 4) zu ersehen, in zwei Haupttheile: den Vortrocknungsraum *A* für das aufgegebene Rohmaterial und den Schwelraum *B* für die selbstthätig nach unten fallende vorgetrocknete Kohle. Im Innern des Vortrocknungsraumes hängt von einem über dem Ofen liegenden gusseisernen Tragkreuz *a* ein Glockensystem *b* aus Gusseisen, welches die Wasserdämpfe und oberen Schwelgase in sich aufnimmt und diese von hier durch ein Rohr *c* nach der Condensationsvorlage führt. Die sich im Schwelraum *B* entwickelnden Gase werden durch seitlich im Cylinder befindliche Oeffnungen *d* direct in die Feuerzüge *e* geleitet, wo sich die Theergase mit den Feuergasen mischen und verbrennen. Hierdurch wird der Cylinder von einem gleichmässigen Feuer umspült, welches eine schnelle Entgasung der Kohlenmassen bewirkt und auf diese Weise die trockene Destillation beschleunigt. — Die brennenden Gase fallen nach Umstreichen des unteren Theiles vom Vortrocknungsraum *A*, wie die Pfeile andeuten, in eine S-förmig gebogene Retorte *C*, welche die Feuergase in lothrechter Richtung nach unten führt, und darauf in den Fuchs *D* zum Schornstein. Die Heizgase werden demnach doppelt ausgenutzt, einmal an der Aussenwandung des Schwelcylinders und sodann auch an der Innenwandung der Retorte *C*, sodass der Cylinder von der Aussen- wie Innenseite von Feuergasen bestrichen wird. Diese doppelte Feuerberührungsfläche hat neben einer vollständigen Ausnutzung der brennbaren Gase den grossen Vortheil, dass die zu destillirenden Kohlenmassen in diesem Ofen doppelt so stark lagern können.

Fig. 4.



(15 cm), woraus sich eine weit grössere Leistungsfähigkeit ergibt als bei den bisherigen Oefen. — Die benöthigte Unterfeuerung bei Anwendung dieses Ofens wird zunächst nur bei Inbetriebsetzung erforderlich sein, bei vollem Betriebe jedoch auf ein Minimum beschränkt bleiben. Die entwickelten Feuergase umziehen spiralförmig den Cylinder, vereinen sich mit den austretenden Schwelgasen und treten, am oberen letzten Zug angekommen, gegen eine bis zur Abdecke *g* führende Verticalwange *h*, umspülen darauf den oberen Cylinder des Vortrocknungsraumes *A* und fallen über Wange *i* in die innere Retorte *C*.

Torfkohle. Nach Ziegler (Z. angew. 1896, 62) ergibt lufttrockener Torf im Mittel an

Torfkohle	40 Proc.
Theer	6
Theerwasser	33
Uncondensirbare Gase . .	21

und reichen die letzteren vollständig zur Verkohlung aus, so dass er gar keinen Torf als Heizmaterial gebraucht. Die Torfkohle bildet grosse Stücke von annähernder Form der Torfsoden, ist von tiefdunkelschwarzer Farbe und von einer Härte, die mindestens der der Holzkohle gleichkommt, sie jedoch vielfach übersteigt. Die Untersuchung verschiedener Torfkohlen ergab:

	Oldenburg	Oberfranken	Gifhorn	Meilerkohle
C =	83,06	89,9	77,46	84,5
H =	0,91	1,7	3,86	2,5
O =	4,18	— } 2,4 }	11,45	4,3
N =	—			
S =	0,27	—	—	—
P =	0,075	—	—	—
Asche	3,86	4,2	3,53	1,2
Feuchtigkeit	7,65 (105°)	1,8	3,45	7,5

Die Torfkohle kann demnach überall an Stelle von Holzkohle treten. Die Nebenproducte werden analog denen der Braunkohlenindustrie verarbeitet, aus dem Theerwasser kann Essigsäure und Ammoniak gewonnen werden.

Zur Herstellung von porösem Koks mischt O. Heimann (D. R. P. Nr. 87416) die zu verkokende Kohle mit Sägespänen, Holzabfällen u. dgl. Pflanzenstoffen.

Liegender Koksofen. Nach Otto & Co. (D. R. P. Nr. 88200) werden die Fundamentmauern parallel zur Längsaxe der Oefen angeordnet und für je zwei Oefen abgewölbt. Die in dem Fundamentmauerwerk vorgesehenen Gänge und Kanäle sind von solcher Grösse, dass sie von dem Bedienungspersonal bequem begangen werden können. In diesen Gängen liegen die mit Düsen in die Heizkanäle mündenden Gasleitungen *g* (Fig 5 bis 7); zweckmässig versorgt jede Gaszuführung etwa 4 Wandkanäle. Die Zahl der durchgehenden Verticalwände *w* ist für die Zwangläufigkeit der Heisgase in der Zwischenwand maassgebend. Die Zuführung der Verbrennungsluft kann durch eine entsprechende

Oeffnung von jeder Gaspfeife durch injectorartiges Mitreissen geschehen, was am einfachsten ist, oder auch durch Luftkanäle. In letzterem Falle wird die Luft zweckmässig für jeden Ofen durch besondere Pfeifen p aus der Leitung L eingeführt. Zum Anheizen dient ein Nebenventil v^1,

Fig. 5.

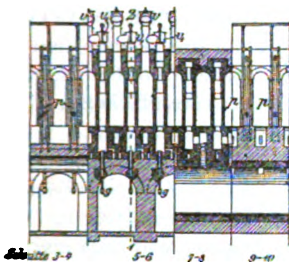


Fig. 6.

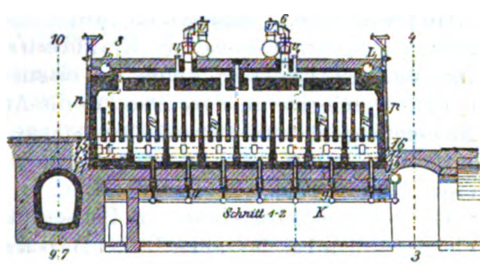


Fig. 7.



durch welches die Gase bei geschlossenem Ventil v in die Heizkanäle treten. — Dadurch, dass die Regelung der Gaseinführung bequem in den Fundamentgängen zu bewirken ist, lässt sich eine gleichmässige Vertheilung der Wärme auf den ganzen Ofen, aber auch die stärkere Erhitzung einzelner Theile, z. B. der Köpfe, erzielen. Doch kann nirgends eine zu starke Erhitzung vorkommen, da die Heizgase über die ganze Ofenlänge vertheilt werden. Das gleichmässige und schnellere Garen der Oefen und die Haltbarkeit des Mauerwerks sind die unmittelbaren günstigen Folgen. Insbesondere wird durch die Zuführung des Gases von unten mittels zugänglicher Leitungen eine vortheilhafte Beheizung erzielt, indem die höhere Erhitzung unmittelbar im unteren Theil des Ofens stattfindet. Wichtig ist auch, dass die Gasleitung in den Fundamentkanälen völlig geschützt liegt und dass die Wartung und Reinigung nicht wie bei über den Oefen liegenden Leitungen das Arbeiten auf den Oefen erschwert. Die Fundamentkanäle dienen zugleich zur Vorwärmung der neben den Gasdüsen eintretenden Luft und bieten somit ein Mittel zur Ausnutzung der nach unten abfliessenden Ofenwärme. Da die Heizgase infolge der Vertheilung der Heizung auf die ganze Ofenlänge einen kürzeren Weg nehmen als bei anderen Ofensystemen, so herrscht weder an der Eintrittsstelle der Gase grosser Druck, noch an der Austrittsöffnung ein erhebliches Vacuum. Infolge dessen treten durch Risse und Fugen weder Heizgase in den Ofenraum, noch umgekehrt; deshalb werden mehr Nebenproducte gewonnen, und das Ofengas ist weniger mit Heizgasen vermischt, so dass es höheren Heiz- und Leuchtwerth besitzt.

Koksofenthür von C. Otto & Cp. (D. R. P. Nr. 86145) ist heizbar (Z. angew. 1896, *266).

Koksofen von H. Stinnes (D. R. P. Nr. 88 389) ist mit Gasheizung versehen (Z. angew. 1896, *628).

Bienenkorböfen werden neuerdings in England mit Gewinnung der Nebenproducte ausgeführt (Am. Man. 59, *475).

Koksausdrückmaschine von B. Liebing und F. Seifarth (D. R. P. Nr. 85 278) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Betriebskraft (Dampfmaschine, Transmission, hydraulischer Kolben) von der Centralstation ausgeht, während die Kraftübertragung auf die Wagen- und die Druckstangenbewegung durch ein elastisches Mittel (Kette, Drahtseil o. dgl.) geschieht, zu dem Zwecke, die Anlage zu vereinfachen und die Anwendung einer verzahnten Druckstange unnöthig zu machen.

Betriebsergebnisse von Semet-Solvay-Oefen (Stahleisen 1896, 1070). In Syracus, N. Y., ist seit einiger Zeit eine Batterie von 12 Semet-Solvay-Oefen in Betrieb, deren Ergebnisse sich im Vergleich zu den bei den alten Bienenkorböfen erlangten, wie folgt stellen:

	Semet-Solvay-Oefen	Bienenkorböfen
Zahl der Oefen	12	12
Verkokungsdauer (Durchschnitt einer Woche)	20 Std.	51,5 Std.
Zahl der während 24 Stunden entleerten Oefen	14,4	5,5
In 24 Stunden verbrauchte Kohle	71 668 k	27 760 k
Menge der Erzeugnisse (in 24 Stunden).		
Koks	57 969 k	17 327 k
Schwefelsaures Ammon	772 „	—
Theer	2651 „	—
Ausbringen an		
Koks	80,7 Proc.	62,3 Proc.
Schwefelsaures Ammon	1,075 „	—
Theer	3,69 „	—
Werth der Erzeugnisse (in 24 Stunden).		
Koks	402,70 Mk.	120,08 Mk.
Schwefelsaures Ammon	214,58 „	—
Theer	122,72 „	—
Gesammtwerth der in 24 Stunden erzeugten Producte	740,00 Mk.	120,08 Mk.
Werth der Producte eines Ofens in einem Tage	61,65 „	10,00 „
Werth der Producte aus 1000 k Kohle	10,52 „	4,19 „
Kosten eines Ofens	6300 „	1260 „
Dauer der Oefen	10 Jahre	5 Jahre
Menge des mit einem Ofen erzeugten Koks (in Tonnen)	17 638	2957
Kosten eines Ofens per 1000 k Koks	0,35 Mk.	0,46 Mk.

Braunkohlenflugasche auf Pflanzen besprach M. Maercker (vgl. Ph. Centrh. 1896, 49). Die Flugasche bei Braunkohlenfeuerung zeigt eine alkalische Reaction und damit schon eine ätzende Wirkung. Beim Uebergiessen mit schwachen Säuren entwickelt sich Schwefelwasserstoff und Schwefligsäure. Durch die alkalische Reaction und die Schwefligsäure wird das Blattgrün und dadurch die Kohlenstoffassimilation der Blätter gestört, eine Reaction, die erst eintritt, wenn Regen oder Thau fällt. Die Zerstörung des Blattgrüns zeigt sich durch gelbe oder weissliche Flecken an. Ist dies in grosser Ausdehnung

der Fall, so sieht man es ohne Weiteres an dem kranken Aussehen der Pflanzen. Nicht alle Pflanzen sind übrigens gleich empfindlich gegen die schädlichen Wirkungen der Flugasche, aber gerade die zarteren unter ihnen, die feinen Sämereien, zeigen erfahrungsgemäss eine grosse Empfindlichkeit.

Erdöl, Paraffinindustrie.

Erdölvorkommen im Elsass bespricht L. van Werveke (Z. Geol. 1896, 41). Bei Schürfungen auf Erdöl sind die mesozoischen Schichten zu vermeiden. Springquellen liefern in der Regel wasserfreies Oel, Pumpquellen aber solches mit etwa 10 Proc. Wasser. (Vgl. J. 1895, 16.)

Bohrungen in Oelheim haben neuerdings wieder Oel ergeben. Dieser Oelfund zeichnet sich vor allen übrigen Oelfunden der norddeutschen Tiefebene dadurch aus: 1. finden fortdauernd eruptive Gasausbrüche statt, welche das Oel selbstthätig aus der Erde emporschleudern, 2. sind die Oelproducte 0,15 specifisch leichter als alle übrigen in der Lüneburger Haide bislang producirten Oele und sind frei von Wasser. Diese Erscheinungen deuten darauf hin, dass eine grosse Oelader angebohrt sein muss oder dass sich die Bohrung zum mindesten in der nächsten Nähe einer solchen mächtigen Ader bewegt. Gegenwärtig handelt es sich also darum, dem Gas genügend Ausgang zu verschaffen, um mit Hülfe kräftiger Pumpen die eigentliche Oelader anzuschlagen. (Vgl. J. 1895, 15.)

Stickstoffgehalt des Bitumens und Erdölbildung. F. Mc. Garvey (Inaug.-Diss., Heidelberg 1896) fand im Erdöl stickstoffhaltige Basen, wahrscheinlich Pyridinverbindungen. Bei Bildung von Erdöl aus thierischen Stoffen wurden die meisten Stickstoffverbindungen durch Fäulniss und Verwesung beseitigt, dann fand die Umwandlung des Fettes in Erdöl statt, wie Engler nachwies.

Erdöluntersuchung. A. Wanklyn und J. Cooper (Philos. Mag. 40, 225) untersuchten 7 Fractionen des bei 170 bis 270° überdestillirenden Theiles von Erdöl und nehmen an, dadurch einheitliche Verbindungen erhalten zu haben.

Elementare Zusammensetzung der Erdöle bestimmten C. Engler und L. Jezioranski (Ber. deutsch. 1895, 2501): Berücksichtigt man, dass die unter 150° siedenden Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe (etwa C_5H_{12} bis C_9H_{20}) 83,3 bis 84,4 Proc. Kohlenstoff und 16,7 bis 15,6 Proc. Wasserstoff enthalten, die von 150 bis 200° (etwa C_9H_{20} bis $C_{12}H_{26}$) 84,4 bis 84,7 Proc. Kohlenstoff und 15,6 bis 15,3 Proc. Wasserstoff, die über 200° siedenden (etwa $C_{12}H_{26}$ bis $C_{32}H_{66}$) 84,7 bis 85,3 Proc. Kohlenstoff und 15,3 bis 14,7 Proc. Wasserstoff, während alle Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe 85,7 Proc. Kohlenstoff und 14,3 Proc. Wasserstoff aufweisen, so darf man aus den folgenden Analysen den Schluss ziehen, dass im Allgemeinen wohl die unter 150°,

Galizien.

	Rohöl	bis 150°	150 bis 200°	Rest über 200°
C	86,18	85,35	85,45	87,35
H	13,82	14,65	14,55	12,65
O	—	—	—	—
Von conc. Schwefelsäure:				
absorbirt Vol.-Proc.	49,8	17	23	fast alles
nicht absorbirt Vol.-Proc.	50,2	83	77	Spur
Menge der Fraction cc	100	41	21	38
Baku (Bibi-Eibat).				
C	86,21	85,64	85,92	86,97
H	13,49	14,36	14,08	12,76
O	0,30	—	—	0,27
Von conc. Schwefelsäure:				
absorbirt Vol.-Proc.	77	18	24	fast alles
nicht absorbirt Vol.-Proc.	23	82	76	Spur
Menge der Fraction cc	100	15	14	71
Elsass (Pechelbronn).				
C	85,38	84,95	85,14	86,10
H	12,68	15,05	14,67	12,34
O	1,94	—	0,19	1,56
Von conc. Schwefelsäure:				
absorbirt Vol.-Proc.	85	14	16	fast alles
nicht absorbirt Vol.-Proc.	15	86	84	Spur
Menge der Fraction cc	100	7	10,5	82,5
Amerika (Pennsylvanien).				
C	86,10	85,13	85,35	86,80
H	13,90	14,87	14,65	13,20
O	—	—	—	—
Von conc. Schwefelsäure:				
absorbirt Vol.-Proc.	28	16	18	35
nicht absorbirt Vol.-Proc.	72	84	82	65
Menge der Fraction cc	100	14	26	60

auch noch die bis 200° siedenden Theile der verschiedenen Erdölsorten vorwiegend aus gesättigten Kohlenwasserstoffen bestehen, dass aber in den über 200° siedenden Theilen der Hauptsache nach ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten sind, womit auch das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure übereinstimmt. Es müssen sogar, da der Kohlenstoffgehalt dieser schwersiedenden Theile durchweg nicht unerheblich über denjenigen der Aethylenreihe (85,7 Proc.) steigt (durchschnittlich auf 87 Proc.), nicht unerhebliche Mengen wasserstoffärmerer Kohlenwasserstoffe als die der Aethylenreihe vorhanden sein. (Vgl. J. 1895, 14.)

Theorie der Erdölbildung bespricht Heusler (Z. angew. 1896, 320). Von dem Engler'schen Druckdestillat (100 bis 120°) wurden 110 cc mit Aluminiumchlorid, das nach und nach in Reaction

gebracht wurde, erwärmt. Es entwich reichlich Salzsäure und eine sehr kleine Menge Schwefelwasserstoff. Als nach dem Erkalten das von dem aluminiumhaltigen Harz abgegossene Oel mit Wasserdampf destillirt wurde, gingen die von dem Aluminiumchlorid nicht angegriffenen gesättigten Kohlenwasserstoffe (67 cc) über. Dieses Resultat steht in ziemlich guter Uebereinstimmung mit der Angabe Engler's, dass der Vorlauf seines Druckdestillats 33 Proc. ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthält. Im Rückstand blieb ein viscöses Oel, welches durch Erhitzen mit wenig Kalk entwässert und von einem geringen Chlorgehalt befreit wurde. Bei der Rectification desselben im Vacuum ging die Hauptmenge unter 15 mm Druck bei 190 bis 280° als ein sehr dickflüssiges Oel über. Ein kleinerer Theil, welcher eine ausserordentlich hohe Viscosität besitzt, sott bis etwa 330°. Die Elementaranalyse zeigte, dass das von 190 bis 280° bei 15 mm siedende Schmieröl aus dem Druckdestillat Engler's nahezu die gleiche Zusammensetzung (I) hatte, wie das früher aus Fraction 100 bis 110 des Braunkohlentheers dargestellte Schmieröl (II):

I.	II.
12.97 H	12,38 Proc. H
87,25 C	87,50 „ C

Es ist zu erwähnen, dass nach den Analysen von Engler und Jezioranski (S. 22) die über 200° siedenden Antheile verschiedener Erdölsorten eine ähnliche Zusammensetzung haben. Der Gehalt des Vorlaufs verschiedener Theer- und Erdöldestillate an gesättigten Kohlenwasserstoffen ist

für Braunkohlentheer	61,5 Proc.
„ Schiefertheer	62 „
„ das Druckdestillat von Thran .	61 „
„ elsässisches Erdöl	95 „
„ Ohioerdöl	97 „

Es ergibt sich also, dass in der That das Druckdestillat Engler's in seiner Zusammensetzung dem Schiefertheer nahe steht und dass es wie dieser durch Aluminiumchlorid in Producte verwandelt werden kann, welche als wesentliche Bestandtheile der Erdöle bekannt sind. Man kann sich daher vorstellen, dass auch die natürliche Bildung des Erdöls aus Fett in zwei Stadien verlief, deren erstes von Engler künstlich nachgeahmt wurde, und deren zweites in analoger Weise verlief wie die oben beschriebene Einwirkung von Aluminiumchlorid. Man kann annehmen, dass diese secundäre Umwandlung in der Natur sehr langsam verlief und in der Regel nicht zu einer völligen Entfernung der Aethylene führte.

Erdöl der Insel Tscheleken im Kaspischen Meere ist nach K. Charitschkoff (Chem. Rev. 1896, 86) dick, bei 9° salbenartig, wenig unter 0° erstarrt es. Das Wasser setzt sich nur sehr schwierig ab, was eine bedeutende Schwierigkeit bei der Destillation bildet. Das spec. Gew. betrug bei 15° 0,868, Flammpunkt (nach Abel-Pensky)

51,5°. Bei der fractionirten Destillation wurden folgende Resultate erhalten:

			bei 16,5°
Bis 200°	2,8	Proc. vom spec. Gew.	0,7712
Von 200 bis 250°	11,9	„ „ „ „	0,795
„ 250 „ 270°	7,6	„ „ „ „	0,8095
„ 270 „ 310°	6,6	„ „ „ „	0,8218

Die Rückstände besassen bei gewöhnlicher Temperatur Salbenconsistenz, ein spec. Gew. von 0,900 (bei 22,5°) und konnten direct auf Vaselin verarbeitet werden. Charakteristisch für dieses Erdöl ist der hohe Gehalt an Paraffin, derselbe betrug 5,5 Proc., welches nach der Raffination etwa 3 Proc. weisses, amorphes Paraffin ergab, so dass das Erdöl auch bei nicht sehr niedriger Temperatur ein Sediment bildet. Es wurden aus der Erdölprobe zweierlei Sorten Leuchtöl erhalten; die erste, von 0,7945 spec. Gew. bei 15° und einem Flammpunkt nach Abel-Pensky von 29°, besass alle Eigenschaften des amerikanischen Leuchtöles.

Erdöl bei Derbent hatte nach K. W. Charitschkoff (Trudy russk. 1896, 1 u. 19) aus grösserer Tiefe ein geringeres spec. Gew. und gab eine grössere Ausbeute an Leuchtöl als das aus geringerer Tiefe. — Das aus dortigen Bohrlöchern gewonnene Wasser hatte folgende Zusammensetzung im Liter:

Chlornatrium	25,930 g
Chlormagnesium	0,869
Jodmagnesium	0,015
Kohlensaures Calcium	0,055
„ Strontium	0,127
„ Magnesium	0,190
„ Eisen	0,075

Schwefelsäure fehlte.

Erdöl von Grosni im Kaukasus untersuchte K. J. Tumsky (Am. Manuf. 58, 733). Beim Destilliren von 100 *l* Rohöl im gewöhnlichen Destillirapparat wurden erhalten:

Benzin	17 Proc.
Petroleum	21
Solaröl von 0,885 spec. Gew.	7
Maschinenöl von 0,893 spec. Gew.	11

Beim Destilliren mit dem Glinsky'schen Dephlegmator:

	Proc.	Spec. Gew.
Bis 80°	2,7	0,742 (80°–120°)
90° bis 120°	5,0	
120° „ 150°	6,7	0,7754 (120°–200°)
150° „ 180°	6,0	
180° „ 200°	3,11	
200° „ 250°	8,7	0,8344
250° „ 300°	13,4	0,8734
	46,65	

(Vgl. auch Trudy russk. 1896, 80.)

Erdöllager der Kuban'schen Provinz im Kaukasus beschreibt H. Niedenführ (Chemzg. 1896, 69).

Rumänisches Erdöl. Fractionirte Destillationen ergaben nach Saligny folgende proc. Ausbeuten:

	Pennsylvanien	Canada	Rangoon (Ostindien)	Rothes Meer	Siary (Galizien)	Boryslaw (Galizien)	Bukowina	Rumänien	Baku
Rohöl, spec. Gew.	0,824	0,845	0,885	0,912	0,827	0,842	0,840	0,846	0,865
Destillationsproducte:									
Benzine . . .	15,00	20,00	4,01	2,50	8,50	9,38	10,00	10,00	8,50
Leuchtöl I . .	47,00	50,00	40,70	30,00	44,85	52,49	25,70	61,28	40,70
Leuchtöl II . .	20,00	10,00	36,99	57,00	24,22	12,57	18,30	20,60	18,30
Paraffinöle . .	—	3,00	6,07	5,20	—	11,40	12,40	2,23	5,00
Theer	12,00	5,00	4,61	3,70	13,25	2,48	23,60	—	15,00
Rückstände . .	6,00	2,00	7,62	1,60	9,18	11,10	10,00	5,89	12,50

Das Rumänische Rohöl gibt also 13 bis 15 Proc. mehr Leuchtöl als das Amerikanische, 13 bis 17 Proc. mehr als das Galizische und 23 Proc. mehr als das Kaukasische (Baku).

Erdöl in Peru. Im nördlichen Theile Perus, zwischen dem 3. und 7.° südlicher Breite, sind zahlreiche Petroleumquellen vorhanden. Das Petroleum ist nur an der Küste in einer Entfernung von 15 bis 20 km vom Meere bekannt, aber es ist wahrscheinlich, dass sich die Lager viel weiter ausdehnen. Das peruanische Petroleum hat eine von dem amerikanischen und russischen ganz verschiedene Zusammensetzung. Bei einer Destillationsprobe zeigte das zuerst übergehende Oel einen starken und angenehmen Geruch, der anderen bekannten Oelen fehlt. Ferner gaben die schweren Oele, die bei einer höheren Temperatur als 280° übergingen, keine Spuren von Paraffin und wurden selbst bei —33° nicht fest (Boletin de minas, Sept. 1895).

Lima-Erdöl wird nach F. C. Thiele (Chemzg. 1896, 515) in der Nähe von Marietta und Lima im westlichen Ohio gewonnen. Das Hauptübel bei dem aus Lima-Oel hergestellten raffinirten Oelen besteht darin, dass das nach der Fractionsmethode hergestellte Oel beim Stehen nach kürzerer oder längerer Zeit den unangenehmen Geruch wieder annimmt, der technische Ausdruck lautet „zurückfällt". Wird ein solches Oel auf einer gewöhnlichen Lampe mit Flachbrenner und bauchigem Cylinder bei niedrig geschraubtem Dochte gebrannt, so setzt sich an den kühleren Theilen des Cylinders ein brauner Anflug an, der nach 24 Stunden Brennzeit den Cylinder so bedeckt, dass derselbe fast undurchsichtig ist; ausserdem entwickelt sich ein unangenehmer knoblauchartiger Geruch. Es wurde deshalb versucht, die Oeldämpfe beim Durchstreichen durch den die Reinigungsmasse enthaltenden Cylinder einer höheren Tempe-

ratur auszusetzen, in der Hoffnung, dass die Chemikalien hierdurch wirksamer werden und allen im Oele enthaltenen Schwefel fest binden würden. Bei einzelnen Verfahren, namentlich denjenigen, in welchen Erdalkalien angewendet wurden, gelang dies auch; das erhaltene Rectificationsproduct war aber kein Fractionspetroleum mehr, sondern Zersetzungspetroleum und in Folge dessen sehr reich an aromatischen Kohlenwasserstoffen. Ausserdem war die Farbe, trotz sorgfältigst geleiteter Destillation, stets eine braune, so dass es unmöglich war, durch eine einfache Säurebehandlung das Destillat völlig zu raffiniren. Es wurde versucht, durch eine zweite Destillation das Oel zu entfärben, aber auch dieser Versuch missglückte. Nach Versuchen lässt sich ein solches dunkles Destillat entfärben, wenn man in dasselbe in Gegenwart von Kupferchlorid gasförmige Salzsäure einleitet und hierauf mit ungefähr 7 bis 8 Proc. concentrirter Schwefelsäure behandelt; nach gründlichem Waschen mit Wasser und nochmaliger Destillation erhält man ein wasserweisses Oel. Trotzdem ist und bleibt aber ein solches Oel Zersetzungspetroleum und ist in Folge seines hohen Gehaltes an aromatischen Kohlenwasserstoffen, die dasselbe zum Verharzen geneigt machen, nicht zum Brennen geeignet. Die völlige Entschwefelung des Lima-Oeles und die richtige Zubereitung der Leuchtölfraction desselben zum Brennen ist und bleibt noch eine offene Frage; erst streng wissenschaftliche Untersuchungen können hier Aufklärung schaffen, denn ins Blaue gemachte Erfindungen nützen nichts. Es ist wohl kaum bekannt, dass die Standard Oil Co. schon seit geraumer Zeit gewissen Pennsylvania-Oelsorten im rohen Zustande bis zu $^1/_3$ Lima-Oel zumischt und das Gemisch auf gewöhnliche Art destillirt und raffinirt. — Thiele's Verfahren der Schwefelbestimmung besteht darin, dass man 75 bis 100 g Oel mit $^1/_4$ bis $^1/_2$ g Natrium versetzt. Das Ganze wird zuerst gelinde auf einem Sandbade erhitzt und später unter stärkerem Erhitzen und Aufblasen eines kräftigen Luftstromes, zur raschen Fortführung der Oeldämpfe, unter einem Abzuge völlig verdampft. Nach dem Zufügen einer Spur Wasser, dann rauchender Salpetersäure, Wiederverdampfen und Auflösen, wird die gebildete Schwefelsäure durch Chlorbaryum gewichtsanalytisch bestimmt.

Die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Theer- und Erdöldestillate untersuchte F. Heusler (Z. angew. 1896, 289). Bei Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die Braunkohlentheeröle geführt, findet unter gewissen Bedingungen eine quantitative Zerstörung der Thiophene statt; aber gleichzeitig werden, und zwar ebenfalls quantitativ, die ungesättigten Kohlenwasserstoffe in hochsiedende Schmieröle verwandelt. Man erzielt also einen Erfolg, wie er durch die übliche Schwefelsäurewäsche der Braunkohlentheeröle überhaupt nicht erreicht werden kann; denn diese entfernt stets nur einen Theil der ungesättigten Substanzen, welche zudem nicht oder nur zum kleinen Theil in verwerthbare Producte umgewandelt werden, und ist ebensowenig im Stande, eine vollständige Entschwefelung der Theeröle herbeizuführen. In analoger

Weise verhalten sich die Schiefertheeröle gegenüber dem Aluminiumchlorid. Von Bedeutung ist, dass auch die Erdöle vermittelst Aluminiumchlorid entschwefelt werden können, obschon wenigstens das schwefelreiche Ohioerdöl seinen Schwefel nicht in Form von Thiophenen enthält. Schliesslich lassen sich auch gewisse Destillate des Steinkohlentheers durch Behandlung mit Aluminiumchlorid in sehr einfacher Weise von ihrem Gehalt an ungesättigten Verbindungen und Thiophenen quantitativ befreien. (Vgl. J. 1895, 21.) — Es beginnt die Einwirkung des Aluminiumchlorids auf die verschiedenen Theer- und Erdöldestillate zum Theil schon in der Kälte. Zu ihrer Durchführung ist es indess erforderlich, einige Zeit zum Sieden zu erhitzen. Die dabei eintretende Reaction ist häufig ausserordentlich heftig, wenn man die gesammte erforderliche Menge Aluminiumchlorid auf einmal zugesetzt hat. Man verfährt daher zweckmässig in der Art, dass man in das am Rückflusskühler erhitzte Oel unter lebhaftem Umschütteln bezw. Rühren das Aluminiumchlorid in kleinen Portionen nach und nach einträgt. Nachdem alles Aluminiumchlorid eingetragen ist, kocht man zur Vollendung der unter Salzsäure- und namentlich gegen Ende auch unter Schwefelwasserstoffentwicklung verlaufenden Reaction noch etwa eine halbe Stunde und lässt alsdann erkalten. Das Gelingen der Operation erfordert natürlich die Anwendung von frischem Aluminiumchlorid und den Ausschluss von Feuchtigkeit. — Die bis 180° siedenden indifferenten Bestandtheile des Braunkohlentheers bestehen im Wesentlichen aus Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe, aus Paraffinen und Naphtenen und aus Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe. Daneben finden sich Spuren von Ketonen und Nitrilen, während die in bemerkenswerthen Mengen vorhandenen Schwefelverbindungen des Braunkohlentheers der Thiophenreihe angehören. Im Durchschnitt dürften die bis 180° siedenden Antheile des Braunkohlentheers zu etwas über $^1/_3$ aus Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe bestehen, während die Menge der Thiophene in dem untersuchten Oel nahezu 5 Proc. betrug. — Es wurden verschiedene Fractionen der unter 200° siedenden Braunkohlentheeröle in der oben beschriebenen Weise mit Aluminiumchlorid behandelt; dabei hat sich gezeigt, dass etwa 5 Proc. Aluminiumchlorid nöthig sind, um eine vollkommene Entfernung der Aethylene und Thiophene zu erzielen. Die Trennung der Reactionsproducte bewirkt man in der Art, dass man das von dem aluminiumhaltigen Harz abgegossene Oel mit Wasserdampf destillirt; es gehen dann die nicht angegriffenen gesättigten Kohlenwasserstoffe (Benzole, Paraffine und Naphtene) über. Die Menge der letzteren betrug beispielsweise bei einer von 150 bis 170° abgenommenen Fraction 61,5 Volumprocent. Dieses Dampfdestillat, welches mit Colonne fast vollständig von 140 bis 170° überdestillirte, besass einen sehr reinen, deutlich aromatischen Geruch und färbte concentrirte Schwefelsäure gelb. — Die Menge der gesättigten Kohlenwasserstoffe in den unter 180° siedenden Antheilen des Schiefertheers ist ungefähr dieselbe wie diejenige der gleichen Substanzen im Braunkohlentheer, obschon das Mischungs-

verhältniss der 3 Klassen der Paraffine, Naphtene und Benzolkohlenwasserstoffe ein durchaus anderes ist als im Braunkohlentheer. H. fand die Menge der gesättigten Substanzen in der von 100 bis 110° siedenden Fraction des Schiefertheers zu rund 60 Proc. Während aber zur Erlangung dieses Resultats nach den bisher zur Verfügung stehenden Methoden die angestrengte Arbeit von Wochen erforderlich war, konnte dasselbe durch Behandlung des gleichen Materials mit 5 bis 6 Proc. Aluminiumchlorid in wenigen Stunden bestätigt werden. Es ergab sich auf diesem Wege der Gehalt jener Fraction an gesättigten Kohlenwasserstoffen zu 62 Proc. — Der Verlauf der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Schiefertheeröle ist im Uebrigen der gleiche wie beim Braunkohlentheer, insbesondere entweicht ebenfalls gegen Ende der Reaction Schwefelwasserstoff. Die ungesättigten Substanzen des Schiefertheers liefern ebenfalls Schmieröle von gleicher Viscosität und gleichem Siedepunkt, wie sie aus den entsprechenden Fractionen des Braunkohlentheers erhalten wurden.

Versuche mit elsässischem Erdöl zeigten, dass man unter geeigneten Bedingungen mit sehr geringen Mengen von Aluminiumchlorid einen Erfolg erzielen kann, welchen concentrirte Schwefelsäure entweder nur schwierig oder garnicht zu erreichen gestattet. Zu denjenigen Producten, wo die concentrirte Schwefelsäure den Dienst versagt, gehört bekanntlich das Ohioerdöl. Durch fractionirte Destillation wurden die bis 150° siedenden Benzinfractionen und die von 150 bis 280° abgenommene Leuchtölfraction gewonnen. Zunächst war es von Interesse, Aluminiumchlorid auf die Benzinfractionen einwirken zu lassen. Die Reaction erfolgte unter lebhafter Schwefelwasserstoffentwickelung. Der Umstand, dass Schmieröle oder sonstige hochmoleculare Producte bei dieser Gelegenheit überhaupt nicht entstehen, beweist, dass ungesättigte Kohlenwasserstoffe im Vorlauf des Ohioerdöls nicht enthalten sind. Infolge dieses Umstandes hätten die Benzinfractionen des Ohioerdöls die bekannten Reactionen der Thiophene (Indopheninreaction und Laubenheimer'sche Reaction) geben müssen, falls die Schwefelverbindungen des Ohioerdöls der Thiophenreihe angehörten. Man erhitzt die Leuchtölfraction des Ohioerdöls mit soviel Aluminiumchlorid, als zur Vollendung des Entschwefelungsprocesses erfahrungsgemäss nöthig ist (im Kleinen genügen 0,8 Proc.), in einem mit Rührwerk versehenen Apparat langsam zum beginnenden Sieden. Er erfolgt eine lebhafte Schwefelwasserstoffentwicklung, daneben spaltet sich Salzsäure ab. Nachdem die Reaction nachgelassen hat, kocht man noch einige Zeit, lässt sodann erkalten und trennt das gereinigte Petroleum von dem harzigen Bodensatz. Man wäscht dasselbe zur Entfernung des gelösten Schwefelwasserstoffes mit Natronlauge und destillirt. Die Ausbeute an gereinigtem Petroleum beträgt 97 Proc. des angewandten rohen Leuchtöls. Da bei der Reaction weder Schmieröle noch Harze sich bilden, so findet bei der Rectification des gereinigten Brennöls ein nennenswerther Verlust nicht mehr statt. Das mittels Aluminiumchlorid gereinigte Ohiopetroleum gibt mit con-

centrirter Schwefelsäure eine röthliche Färbung, während die im Handel befindlichen Petroleumsorten bei dieser Gelegenheit oft eine schmutzig braunrothe Farbe, sowie Harzbildung ergeben.

Entschweflung von Mineralölen geschieht nach W. B. Price (Am. P. 522 028) durch Behandlung der Oele mit Salpetersäure, Salpetrigsäure, oder Stickstoffporoxyd. Destillation des so behandelten Oeles mit Schwefelsäure. (Vgl. J. 1895, 33.)

Zur Entschweflung von Mineralölen ist nach A. Sommer (Am. P. 523 716) zwischen Blase und Condensator die Entschweflungskammer eingeschaltet, welche mit Kupfersulfat gefüllt ist. Am praktischsten ist ein liegender Cylinder, durch den eine wagrechte mit zahlreichen Schaufeln versehene Rührwelle führt; man füllt den Cylinder nur theilweise mit Kupfersulfat; während der Destillation wird dasselbe ununterbrochen aufgerührt. In der Blase befindet sich das Oel entweder allein oder mit etwas Sulfat. Bei Inbetriebsetzung heizt man erst die Entschweflungskammer an, füllt mit Sulfat, und soll man unter gleichzeitiger Aussenfeuerung einen Strom heisser Luft so lange durch den Apparat treiben, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Wenn die Temperatur 130° erreicht hat, heizt man die Blase an unter gleichzeitiger Steigerung der Hitze in der Entschweflungskammer, wo sich sonst Dämpfe condensiren würden.

Schwefelverbindungen in Ohio-Erdöl. Nach Ch. F. Mabery und A. W. Smith (Am. Chem. 16, 83) halten gegen Kast und Lagai ihre Ansicht aufrecht, das der Schwefelgehalt auf Alkylsulfide zurückzuführen sei.

Rohes kanadisches Erdöl zeigte nach Ch. F. Mabery (das. S. 89) bei 20° das spec. Gew. 0,86, gab 0,98 Proc. Schwefel (nach Carius) und lieferte bei 250 mm Druck unterhalb 150° etwa 11 Proc., zwischen 150° und 300° 24 Proc. und über 300° 65 Proc. Das aus schwefelsaurer Lösung durch Zusatz von Wasser ausfallende Oel zeigte nach dem Waschen mit Sodalösung und Wasser $d_{15^0} = 0,86$ und enthielt 9,94 Proc. Schwefel (nach Carius). Das beim Behandeln desselben mit Wasserdampf gewonnene Destillat bildet ein Oel mit einem Schwefelgehalt von 5,46 Proc.; der Destillationsrückstand hat $d_{15^0} = 0,97$ und enthält 10,41 Proc. Schwefel. Ersteres destillirt unterhalb 200° ohne merkliche Zersetzung über, sein spec. Gew. bei 20° beträgt 0,82. Der niedrig siedende Theil des bei der Destillation mit Wasserdampf erhaltenen Rückstandes wurde der fractionirten Destillation unterworfen. Alle Fractionen gaben mit Quecksilberchlorid krystallinische oder klebrige Niederschläge. Das mit Wasserdampf übergehende Oel wurde unter vermindertem Druck destillirt. Die verschiedenen Fractionen absorbirten begierig Brom, ohne einen öligen Rückstand zu hinterlassen, wodurch die Abwesenheit eines gesättigten Kohlenwasserstoffs erwiesen ist. Das Oel wurde in 7 Fractionen von 32 bis 170° bei 150 mm Druck zerlegt, deren Schwefelgehalt von 0,43 Proc. auf 13,93 Proc. stieg. Durch die Eigenschaft, sich mit Brom und Bromwasserstoff zu vereinigen, werden diese

Oele als ungesättigte Kohlenwasserstoffe gekennzeichnet. (Vgl. Ber. deutsch. 1896, 788.)

Erdöldestillation. Nach Ch. F. Mabery und J. H. Byerley (Am. Chem. 1896, 141) wird das Leuchtöl abdestillirt, dann wird bei 240 bis 340° weiter destillirt unter fortdauerndem Durchpressen von Luft durch das Oel. Während sonst minderwerthiger Koks zurückbleibt, erhält man in Folge der oxydirenden Wirkung der Luft Asphalt als Rückstand, welcher zur Herstellung von Dachpappe, Strassenpflaster u. dgl. verwendet wird.

Zur Erhöhung der Leuchtkraft von Erdöl will N. Baron (D. R. P. Nr. 86 689) dasselbe mit Paraffin und Walrath versetzen; ersteres soll die Brenndauer des Erdöles verkürzen, letzteres dieselbe wieder verlängern. Angeblich wird am besten auf 2 Th. reinstes, hartes, weisses Paraffin 1 Th. fester und harter Walrath benutzt. Von der zerkleinerten oder geschmolzenen Mischung genügen 0,3 g für eine Lampe von 500 cc Fassung. Die Wirkung hält alsdann 4 Tage an, während welcher Zeit also stets reines Petroleum aufgegossen werden kann.

Petrolsäuren. Aus den Abfalllaugen einer Erdölraffinerie gewonnene Säuren bestanden nach Fuchs und Schiff (Chemztg. 1895, 1469) wesentlich aus $^2/_3$ Nononaphtencarbonsäure und $^1/_3$ Actonaphtencarbonsäure. 500 g Säure wurden mit 800 g reinem absoluten Aethylalkohol versetzt und in die Mischung unter Umrühren 500 g concentrirte Schwefelsäure zugetropft; nach dem Erkalten wurde die oben schwimmende, bräunlich gefärbte Schicht im Scheidetrichter getrennt, mit verdünnter Sodalösung gewaschen, mit Aether aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether abdestillirt. Der zurückbleibende Ester besitzt einen sehr angenehmen Geruch, welcher deutlich an das Aroma der Fruchtbonbons erinnert. Verdünnt riechen die Dämpfe jedoch sehr unangenehm, dann schnupftabakähnlich.

Paraffingehalt der Leuchterdöle ist nach R. Kissling (Chemztg. 1895, Sonderabdr.) wichtig, nicht weil sie einen Schluss auf die Brennfähigkeit und Leuchtkraft zu ziehen erlauben, sondern weil die Paraffinausscheidung zu schweren Unzuträglichkeiten Veranlassung geben kann. Lagert z. B. ein paraffinreiches Mineralöl bei niederer Temperatur, so liegt die Gefahr nahe, dass man beim Entleeren der Lagergefässe die Barrel- oder Tankwände mit einem Paraffinbrei überzogen findet, was um so unangenehmer werden kann, als sich das ausgeschiedene Paraffin verhältnissmässig schwierig wieder im Mineralöl auflöst. Wird ein paraffinreiches Leuchterdöl bei niederer Temperatur auf der Lampe gebrannt, so ist, wenn es zur Ausscheidung von Paraffin im Oelbehälter kommt, die Unzuträglichkeit noch grösser, denn der Aufstieg des Oeles im Docht wird dann natürlich ganz wesentlich beschränkt.

Entflammungspunkt vom Erdöl. C. A. Lobry de Bruyn (Chemztg. 1896, 251) tritt sehr lebhaft ein für Erhöhung des Entflammungspunktes; er schliesst: 1. Die Zahl der Unfälle, durch Petroleum veranlasst, fordert dringend Eingreifen seitens der Staaten. — 2. Die

Gefahr, welche Petroleum bereiten kann, wird so gut wie vollständig aufgehoben durch Erhöhung des gesetzlichen Flammpunktes auf mindestens 40° Abeltest. — 3. Die Einführung der bestehenden gesetzlichen Flammpunkte in den meisten Ländern Europas muss jetzt als ein Irrthum betrachtet werden. Sie haben die Consumenten nicht genügend geschützt, im Gegentheil die Macht des Standard Oil Trust vergrössert und sind dadurch dem Entstehen eines Weltmonopols förderlich gewesen. — 4. Die Vertheidiger eines „Sicherheits-Lampengesetzes" kehren die Flammpunktsfrage um und argumentiren, als ob sie laute: gegeben ein gewisses (gefahrbringendes) Oel; gefragt die dazu passenden Lampen und Kochapparate. — 5. Eine Flammpunktserhöhung ist einem „Lampengesetz" deshalb vorzuziehen, a) weil sie viel schneller eingeführt werden kann unter Beibehaltung der bestehenden Lampen und Kochapparate, b) weil sie viel leichter ausführbar ist; ein Lampengesetz ist entweder nicht allgemein durchführbar oder ungenügend, c) weil sie viel mehr definitiv ist, da nicht alle Sicherheitslampen sicher sind und sicher bleiben, d) weil die Gefahr beim Aufbewahren u. s. w. des Oels viel kleiner wird, e) weil es ganz unnöthig ist, die Fabrikanten durch solch ein Gesetz zu protegiren. — 6. Der Capitalverlust, welchen Europa durch die vielen Petroleumfeuer erleidet und welche grösstentheils von den im Petroleum anwesenden 5 bis 8 Proc. Naphta herrühren, übertrifft gewiss bedeutend die Gewinne, welche die Fabrikanten aus diesen 5 bis 8 Proc. erzielen. — 7. Dieser jährliche Capitalverlust ist höchstwahrscheinlich ebenfalls bedeutend grösser als derjenige, welcher von dem Preisunterschiede zwischen Oel von 40° und von 22 bis 24° herrühren wird. Jedenfalls kommt dieser Preisunterschied nicht in Betracht, wenn man ihn mit den Preiserhöhungen vergleicht, welche fortwährend willkürlich stattfinden. — 8. Ein internationales Eingreifen in dieser Frage und eine internationale Fixirung des Entflammungspunktes auf ein Minimum von 40° Abeltest ist in hohem Grade erwünscht. (Vgl. Dingl. 240, 170.)

Testpunkt des Erdöles. S. Aisinman (Chemztg. 1896, 396) empfiehlt ebenfalls höheren Entflammungspunkt. Der in den meisten europäischen Staaten gesetzlich zugestandene Minimaltest beträgt 21 bis 23° (Abeltest). Dieses Minimum ist entschieden zu niedrig gegriffen worden. Die zahlreichen Opfer an Menschenleben und Nationalvermögen können nur dann beträchtlich vermindert werden, wenn der Entzündungspunkt des Petroleums mindestens bei 35 bis 40° liegen wird. Die zufolge dieser Bestimmung eintretende Verminderung der Petroleumausbeute von 5 bis 6 Proc. kann durch Redestillation verringert werden, so dass der Ausfall für den Fabrikanten nicht sehr empfindlich wird. Als Apparat zur Bestimmung des Testpunktes empfiehlt sich am meisten der sehr verbreitete Abel'sche Testprober, welcher vor den offenen Apparaten den Vorzug hat, dass schon ein geringer Zusatz von Benzin sich bemerkbar macht, weil die leichteren Bestandtheile nicht entweichen können. — Er schliesst: 1. Die in Ungarn vorhandenen gesetzlichen Bestimmungen über den Testpunkt von Petroleum sind sehr mangelhaft. —

2. Die Verwendung eines Petroleums mit einem Test von 21° ist mit grossen Gefahren verbunden, das sog. entzündliche Petroleum ist ausserordentlich gefährlich und kostet dem Staate jährlich unzählige Opfer an Menschenleben, sowie einen bedeutenden Theil des Nationalvermögens. — 3. Das neue in Aussicht gestellte Gesetz über die steuerfreie Verwendung von Benzin unter 0,770 für industrielle und motorische Zwecke involvirt die Möglichkeit eines günstigen Absatzes für Benzin, sowie des gesetzlichen Verbotes, „entzündliches Petroleum“ zu verkaufen. — 4. Der Testpunkt von Petroleum ist gesetzlich zu regeln, und darf das zugestandene Minimum nicht unter 35 bis 40° sein. — 5. Der proponirte Testpunkt ist als Abeltest gedacht. Es empfiehlt sich, den Abel'schen Petroleumprober gesetzlich zu acceptiren. — 6. Gleichzeitig mit der gesetzlichen Regulirung des Testpunktes von Petroleum ist auch eine gesetzliche Regulirung der Controlle innerhalb und ausserhalb der Raffinerien durchzuführen.

Entflammungspunkt vom Erdöl zu erhöhen hält G. J. W. Bremer (Z. angew. 1896, 495) nicht für erforderlich.

Entflammungspunkt des Erdöles. H. Kast und F. Rose (Dingl. 300, Sonderabdr.) untersuchten mit einem gewöhnlichen Kosmos-Rundbrenner von 14 Linien die Temperaturerhöhung des Erdöles in der Lampe und die Gasentwicklung. Die wichtigsten Ergebnisse enthält folgende Tabelle: siehe S. 33.

Es ist bemerkenswerth, dass sich an brennbaren Bestandtheilen in dem Gasgemische überhaupt nur ungesättigte Kohlenwasserstoffe vorfinden, gleichgültig, ob man ein niedrig oder hoch entflammendes Erdöl verbrennt. Man muss deshalb annehmen, dass bei der Destillation des Erdöles alle gesättigten Kohlenwasserstoffe, welche bei der Temperatur der Lampen gasförmige Producte liefern könnten, ausgetrieben worden sind. Auch fällt der geringe Gehalt an Kohlenwasserstoffen in dem Gasgemische auf, welcher bei den verwendeten amerikanischen Oelen gewöhnlich innerhalb der engen Grenzen 1,4 bis 1,8 Vol.-Proc. schwankt. — Versuche mit grösseren Lampen ergaben:

Bezeichnung des Brenners	Lampengefäss	Maximaltemperatur des Oeles	Zimmertemperatur
Prometheus, 15 Linien . .	kleines	40,0°	21,0°
Doppelblitz, 30 Linien . .	grosses	38,5	21,0
Prometheus, 20 Linien . .	—	40,0	21,0
Adlerbrenner, 20 Linien . .	—	40,0	21,0
Central Vulkan, 16 Linien .	—	42,5	21,0
Sonnenbrenner, 15 Linien .	—	32,0	21,0
Hink's Patentflachbrenner .	—	34,0	21,0

Gespeist wurden diese Brenner mit einem amerikanischen Oel von 26,5° Entflammungspunkt [1]).

1) Es wurde auch Lichtstärke und Oelverbrauch dieser Brennerconstructionen ermittelt:

Erdölsorte	Entflammungspunkt nach Abel	Menge des abgebrannten Oeles	Temperatur beim Anzünden der Lampe im		Höchste Temperatur des		Gleichzeitig beobachtete Zimmertemperatur	Analyse des Gases		
			Oel	Zimmer	Gasgemisches	Oeles		Durch Br oder H_2SO_4 absorbirbare Kohlenwasserstoffe	Sauerstoff	Kohlensäure
		cc	°	°	°	°	°	Vol.-Proc.	Vol.-Proc.	Vol.-Proc.
Amerikanisches Erdöl	22,5°	200	13	14,5	32	29	17	1,8	19,4	—
		400	19	18	35	31,5	19,5	1,8	19,6	—
		600	11	11	28,5	26	13	1,3	19,4	0,4
		800	21,5	21	37,5	34	21	1,4	19,4	0,3
Amerikanisches Erdöl	23,5°	200	15	13	30	25,5	13	1,4	18,2	—
		400	15	14	34	27,5	19	2,1	19,1	—
		600	18	16	31,3	27	17	0,9	19,2	—
		800	16	15	30	25	16	1,4	19,3	—
Amerikanisches Erdöl	26,5°	200	17	14	—	32	17	1,4	19,6	—
		400	15	14	29,5	25,3	17	1,4	19,6	—
		600	16	15	28	—	16	1,5	19,4	—
Russisches Nobel-Erdöl	30,5°	200	14	15	28	24,7	14,5	1,4	19,2	—
		400	10	11	28	23,3	18,5	1,4	20,2	—
		600	17	16	—	—	—	1	20	—
		800	14	16	—	—	—	0,8	20	—
Kaiseröl	50°	200	13	13	28,3	26	15	0,4	19,6	—
		400	13	14	30	26	17,5	0,5	20,3	—
		600	12	14	—	—	—	0,6	20,6	—

Bezeichnung des Brenners	Mittlere Lichtstärke	Oelverbrauch für H.-L.-Stunde
Prometheus, 15 Linien . .	29,0 H.-L.	2,15 g
Prometheus, 20 Linien . .	34,0	2,10
Doppelblitz, 30 Linien . .	77,0	2,18
Adlerbrenner, 20 Linien . .	35,0	2,17
Central Vulkan, 16 Linien .	18,0	3,81
Sonnenbrenner, 15 Linien .	24,3	2,29
Hink's Patentflachbrenner .	29,0	2,65

Versuche über die Temperatur, bei welcher sich brennbare Gasgemische im Oelbehälter erzeugen, ergaben, dass bei amerikanischem Oel von 24° Entflammungspunkt ein brennbares Gasgemisch im Oelbehälter sich bildete, wenn das Oel in seiner obersten Schicht eine Temperatur von 30 bis 35° angenommen hatte, bei einem Kohlenwasserstoffgehalt des Gasgemisches von 1,6 Vol.-Proc., dass aber durch den Inductionsfunken starke Explosion hervorgerufen wurde, wenn das Oel die Temperatur 35 bis 40° erreichte und das Gasgemisch 2,2 Vol.-Proc. Kohlenwasserstoffe enthielt. Beim amerikanischen Oel mit Flammpunkt 26,5° erwies sich das Gasgemisch brennbar bei einem Kohlenwasserstoffgehalt von 1,5 Vol.-Proc. und bei einer Temperatur des Oeles von 35 bis 40°, starke Explosion trat ein bei 45 bis 50° Oeltemperatur und 2 Proc. Kohlenwasserstoffen im Gasgemisch. Das Nobel-Erdöl ergab ein schwach entflammbares Gemisch mit 1,5 Proc. Kohlenwasserstoffgehalt ebenfalls bei einer Oeltemperatur von 35 bis 40°, ein sehr heftig explodirendes Gemisch mit 2,2 Proc. Kohlenwasserstoffen bei einer Oeltemperatur von 50 bis 55°. — Es wird empfohlen, den Entflammungspunkt des Erdöles auf 40° zu erhöhen.

Feuergefährlichkeit des Erdöles bespricht R. Zaloziecki (Chemztg. 1896, 837). Bei Anwendung von Metallbehältern kann bei Ausschluss von besonders stark erwärmenden und deshalb aus dem Gebrauche auszustossenden Lampen die Miximaldifferenz der Oel- und Lufttemperatur 12,5° betragen, was bei Annahme von 25° Zimmertemperatur einer Erwärmung des Oeles auf 37,5° gleichkommt. Berücksichtigt man das Sicherheitsspatium, welches, wie früher angedeutet, nicht mehr als 2 bis 3° betragen soll, so muss man zu der Annahme gelangen: dass die untere Grenze der Entflammungstemperatur nicht auf weniger als 35° (37,5 bis 2,5) Abeltest festgesetzt werden darf. Da nun die Verwendung von Erdöllampen auch in Räumen mit einer Temperatur bis zu 40° im Gebrauche ist, so wird in diesen Fällen erst ein Oel mit 50° Abeltest zu verwenden sein. Nach seiner Meinung sollten daher die betreffenden gesetzlichen Bestimmungen nachstehenden Inhalt haben: a) Erdöle, welche eine Entflammungstemperatur unter 35° Abel-test haben, müssen für den Gebrauch als gefährlich bezeichnet werden. Dieselben sollten mit der Aufschrift „feuergefährlich“ versehen und den besonderen Bestimmungen, wie sie für feuergefährliche Materialien bindend sind, unterworfen werden. — b) Kerosin mit der Entflammungstemperatur über 35° kann für den gewöhnlichen Gebrauch als gefahrlos angesprochen werden und wird mit der Bezeichnung „normal“ etiquettirt. — c) Zur Beleuchtung von öffentlichen Anstalten, Kasernen, Theatern, Bädern, wo eine Innentemperatur über 35° vorauszusetzen ist, darf nur ein Leuchtmaterial in Verwendung kommen, welches erst bei 50° Abeltest entflammt, und wird solch Material mit „gefahrlos“ bezeichnet. — Hierzu bemerkt er noch: 1. Dass die Erwärmung des Oeles in Lampen ausser von der Lufttemperatur, vom Behältermaterial, von der Brenndauer und von der Brennconstruction noch von der Qualität

des Oeles, d. h. von seiner chemischen Zusammensetzung abhängt, und zwar ist diese Abhängigkeit bedeutend. Leichtere Oele erwärmen sich unter denselben Bedingungen weniger als schwerere Oele, die Temperatur steigt beim Brennen amerikanischen Oeles z. B. nicht so hoch wie beim Brennen des russischen. Es ist das einerseits der grösseren Wärmeentwickelung des russischen Oeles zuzuschreiben, andererseits der gedrängteren Brennerconstruction bei Anwendung des letzteren Oeles. — 2. Die Unterschiede zwischen der Entflammungs- und Entzündungstemperatur hängen von der Höhe des Entflammungspunktes ab in der Weise, dass je höher der Entflammungspunkt, desto geringer die Differenz, bestimmt selbstverständlich nach den Angaben eines geschlossenen Naphtometers (z. B. des Abel-Pensky'schen Apparates); dies erklärt uns die differirenden Angaben der einzelnen Forscher, schliesst jedoch eine allgemeine zahlenmässige Berechnung zwischen dem Abeltest und der Entzündlichkeit des Petroleums in Lampen, aus. — 3. Nachdem nachgewiesenermaassen die Unfälle, welche durch Petroleum verursacht werden, nur zum geringsten Theile von Lampenexplosionen verursacht werden, hat für die Frage der Feuergefährlichkeit des Petroleums nicht die Entflammungs-, sondern die Entzündungstemperatur Bedeutung, und meiner Ansicht nach soll letztere auf gesetzgeberischem Wege geregelt werden. Man hat der Entflammungstemperatur aber in der falschen Voraussetzung, dass Lampenexplosionen die Veranlassung der Petroleumbrände seien, eine ihr nicht zukommende Bedeutung beigelegt, und das Irrige der Voraussetzung muss auch in der Folgerung corrigirt werden. — 4. Die Höhe der Entzündungstemperatur muss sich auf Versuche stützen, welche die Erwärmung des Petroleums in Lampen unter verschiedenen Bedingungen zum Gegenstande haben. — Will man dieselbe auf die bis jetzt bekannten Daten verlegen, so berechnet sich die Entzündungstemperatur (und nicht die Entflammungstemperatur) nach den Versuchen von V. Meyer mit der Maximalerwärmung von 31° auf diesen Grad plus einem Sicherheitscoëfficienten, der, wenn man 3° wählt, auf 34°, und wenn 4° genommen wird, sich auf 35° Endzündungstemperatur stellt. Geht man von den Grundlagen aus, welche die deutsche Staatscommission als Richtschnur genommen hat, dass die Temperatursteigerung in brennenden Lampen bei 19 bis 20° Lufttemperatur 5° beträgt, so berechnet sich die Entzündungstemperatur auf 28 bis 29°. Legt man jedoch die Dolinin-Alibegov'schen Versuche zu Grunde und wählt man den ungünstigsten Moment der Temperatursteigerung 12,5°, so wird bei einer Lufttemperatur von 20° die Forderung für die Entzündungstemperatur erhöht bis 35,5 bis 36,5°. Hierbei ist die Bestimmung der Entzündungstemperatur in einem geschlossenen Prober vorausgesetzt, sei es der Abel'sche Apparat oder ein anderer, welcher auf die thatsächlichen Vorgänge der Lampenverbrennung noch mehr Rücksicht nimmt. — Daraus erhellt, dass die Bestimmungen über die Feuergefährlichkeit des Petroleums einer Revision bedürftig sind in dem Sinne, dass man nicht auf dessen Entflammbarkeit, sondern auf die Ent-

zündlichkeit das Hauptaugenmerk verlegt. Es ist dies umsomehr geboten, als diese sogen. Petroleumsfrage nicht nur eine gemeinnützige, sondern auch volkswirthschaftliche Seite hat, welche bei einer einseitigen Verfechtung des Gegenstandes Schaden leiden kann. Diese zwei widerstrebenden Interessen müssen eben ausgeglichen werden auf einer Grundlage, welche einerseits das Gemeinwohl schützt, andererseits materielle Interessen der breitesten Volksschichten nicht schädigt, mit anderen Worten, das grosse Publicum muss die Gewähr nicht einer absoluten (denn diese ist unmöglich), aber einer relativen Sicherheit der Handelswaare haben, und andererseits darf der Preis nicht die Kosten einer zu weit gespannten, den thatsächlichen Bedingungen nicht entsprechenden Forderung bezüglich der Sicherheit tragen. Dies wird auch erreicht, wenn man emsiger, als bis jetzt, sich mit den Ursachen der Unglücksfälle mit brennenden Lampen beschäftigt und im Zusammenhange damit der Lampenconstruction mehr Aufmerksamkeit schenkt, als bis jetzt. Die Forderung nach Sicherheitslampen, wie solche besonders in England auf Anregung von Chandler und Redwood erhoben wurde, kann nicht so leicht abgefertigt werden, wie Lobry de Bruyn es thut, denn es ist meistentheils die Lampe und die schlechte oder unvorsichtige Behandlung, welche die unmittelbare Veranlassung der Katastrophe ist. Man achte darauf, 1. dass die Lampe explosionssicher construirt ist, und das ist leicht zu erreichen, wenn das Dochtrohr biz auf den Boden des Behälters geführt wird, 2. dass sie aus einem unzerbrechlichen Materiale gefertigt ist, 3. dass sie stabil aufgestellt werden kann, und 4. dass sie mit selbstthätigen Auslöschvorrichtungen versehen wird, und man wird finden, dass Unfälle selbst mit einem nach den jetzigen Begriffen entzündlichen Petroleum bei Weitem seltener werden. — Es wurde bereits darauf hingewiesen, dass die allgemeine Erhöhung des Entflammungspunktes des Petroleums von 21 auf 40° von einer bedeutenden Preissteigerung begleitet sein wird, da mit Verlusten an minderwerthigen Destillaten die eigentliche Herzfraction des Erdöles herausgeschält werden muss, um ein den höher gestellten Anforderungen (Entflammungspunkt 40°) genügendes Petroleum darzustellen. Dass derselbe Zweck mittels Herausfractionirung der Naphta in Colonnenapparaten zu erreichen ist, ist möglich, üblich ist er in der Praxis nicht; es scheint, dass ohne Aenderungen der Fractionen bei der Destillation des Rohöles ein in dieser Art behandeltes Petroleum, was Erhöhung des Flammpunktes anbelangt, wohl den gestellten Anforderungen entsprechen wird, aber in der Qualität unbedingt zurückstehen muss, denn es sind nicht die 5 bis 7 Proc. Naphta, welche an und für sich das Oel schlechter machen, sondern die im Handelspetroleum enthaltenen Schweröle, welche durch diesen Wegfall zur Aeusserung gelangen. Man muss sich vorstellen, dass ausser der Herzfraction eines Petroleums darin vorhandene Leichtöle die gleichfalls vorhandenen Schweröle normal brennbar machen, und dass etwa 1 Th. Leichtöl etwa 2 Th. Schweröl leicht verbrennlich macht, vorausgesetzt, dass Leichtöl und Schweröl der eigentlichen Herzfraction nahe stehen.

Es kann daher bei einem hochtestigen (40°) aus einem niedertestigen (21°) Oele das erstere nur mit einem Verluste von 15 bis 20 Proc. gezogen werden.

Entflammungspunkt vom Erdöl. R. Kissling (Chemzg. 1896, 358) meint, dass gar nicht daran zu denken sei, den Abel-test des gewöhnlichen amerikanischen Handelspetroleums auf 37,5° oder gar 40°, ohne dass eine erhebliche Preissteigerung desselben eintritt, zu erhöhen. Ferner behauptet er, dass ein gewöhnliches Leuchterdöl (Standard Oil Nr. 1), dessen Abeltest man durch Abdestilliren von 6 bis 8 Proc. der leichtesten Bestandtheile auf 40° erhöht, beim Brennen auf den gewöhnlichen Lampen nicht mehr den berechtigten Anforderungen des Publikums Genüge leistet. — Ferner (das. S. 359) wird vom Standpunkte des Technikers die Frage beleuchtet, ob es praktisch möglich ist, einen den Anforderungen des Verfassers genügendes Leuchtöl, ohne besondere Preiserhöhung herzustellen, und was die Folgen sein würden, falls die europäischen Culturstaaten 40° Abeltest als Minimalgrenze für den Entflammungspunkt des Brennpetroleums einführen würden. Die Herstellung eines Brennpetroleums mit hohem Flammpunkt bietet technisch keine Schwierigkeit, aber auf dem Wege der Rückverwandlung, d. h. nachheriger Abtreibung der leichtflüchtigsten Bestandtheile, dürfte dies wohl kaum gelingen, an Abtreiben derselben mittels Colonnenapparaten denkt wohl Niemand ernstlich, noch weniger an Filtration über Knochenkohle oder sonstigen Filtrationsmitteln. Petroleumdämpfe besitzen eine sehr geringe latente Wärme, oder wie die Praktiker sagen, keine Steigkraft, man müsste daher, um Oeldämpfe im Colonnenapparate zerlegen zu können, das siedende Oel sehr stark erhitzen, was eine Dissociation zur Folge haben würde, d. h. es würde gleichzeitig ein Cracking-Process einherlaufen, der aus dem siedenden Oele leichte Kohlenwasserstoffe und Gase abspaltet. Es ist etwas ganz anderes, einen solchen Versuch einige Zeit im Laboratorium durchzuführen, als wie in der Praxis das Oel Stunden, ja Tage lang in grossen Kesseln zu erhitzen. Die Löslichkeit der Dämpfe schwer siedender Kohlenwasserstoffe in den Dämpfen der leichtflüchtigen bildet die Schwierigkeit bei der Rectification und die Hartnäckigkeit, mit der wiederum Gase und leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe von den fertigen Destillaten zurückgehalten werden, hat den Raffineuren schon manches Kopfzerbrechen gemacht. Man hilft sich mit Dephlegmatoren, die während des Abtriebes der Naphta die mit übergerissenen, höher siedenden Oele zurückhalten, bei Beginn der Leuchtöl-Destillation ausgeschaltet werden. Trotzdem gelingt es, wenn das Destillat einmal fertig ist, auch bei Anwendung von erwärmter Luft, Dampf, der Zerstäubung des Destillats mittels des Spray-Apparates den Testpunkt höchstens um einige Grade emporzudrücken. Der Kernpunkt liegt in der Führung der Destillation und der richtigen Scheidung der einzelnen Fractionen. Es möge ein Rohöl aus dem Limadistrict dem Raffineur zu Gebote stehen und habe folgende Ergebnisse bei der Verarbeitung geliefert:

Das Rohöl besass eine Dichte von . . . . . . 40° Bé. = 0,830.
Das Destillat zeigte zu Beginn der Destillation . . 72° Bé.

	das Destillat ° Bé.	die ganze Fraction ° Bé.	
Nachdem die 1sten 5 Vol.-Proc. übergegangen, zeigte . .	68	70	
„ „ 2 „ 5 „ „ „ . .	63	65½	
„ „ 3 „ 5 „ „ „ . .	60	62	
„ „ 4 „ 5 „ „ „	56	58	Gewöhnl. Brennpetroleum Standard white 115° F. (Fraction 4 bis 13)
„ „ 5 „ 5 „ „ „	52	54	Luxusöl Waterwhite 150° F. (Fraction 5 bis 9)
„ „ 6 „ 5 „ „ „	49½	51	
„ „ 7 „ 5 „ „ „	47	48	
„ „ 8 „ 5 „ „ „	44	45	
„ „ 9 „ 5 „ „ „	42	43	
„ „ 10 „ 5 „ „ „	40	41	
„ „ 11 „ 5 „ „ „	39	39½	
„ „ 12 „ 5 „ „ „	38	38½	
„ „ 13 „ 5 „ „ „	36	37	

Soll nun das gewöhnliche Brennpetroleum erhalten werden, so verwenden wir sämmtliche Fractionen von Fraction 4 bis 13; u. U. kann auch noch ein Theil von Fraction 3, etwa die Hälfte derselben, hinzugenommen werden. Wir gewinnen dann etwa 50 Proc. Leuchtöl, dessen Farbe nach der Raffination dem Standard white entspricht. Es zeigt eine Dichte von 44 bis 45° Bé., also etwa bis 0,810, einen Flammpunkt von 20 bis 23° Abeltest, brennt mit guter Lichtentwickelung auf unseren gewöhnlichen Lampen und entspricht der üblichen Handelswaare. — Soll aber wasserweisses Brennöl mit einem bei etwa 40° liegenden Flammpunkt hergestellt werden, so muss Fraction 4 gänzlich fortgelassen werden, u. U. noch ein Theil der 5., und darf auch das Destillat bis höchstens zur 9. Fraction vereinigt werden. Die Ausbeute beträgt dann etwa nur 22 bis 25 Proc. Leuchtöl, welches eine Dichte zwischen 48 und 49° Bé. = 0,790 zeigen wird und den Anforderungen, welche an ein hochfeines Sicherheitsöl gestellt werden, entspricht. Dieser Theil, Fraction 5 bis 9, sind das, was der Amerikaner the heart of the oil nennt. Der höhere Preis für dieses Oel dürfte also doch nicht so ganz ungerechtfertigt sein, wie A. C. Lobry de Bruyn annimmt. Wenn auch die hier weniger verwendeten Fractionen dem gewöhnlichen Brennöl zugesetzt werden, so erniedrigen sie doch den Werth des Productes erheblich, da dann andere verbilligende Zusätze, wie Cracking Oil oder Destillate aus russischem Oel, unmöglich sind, weil die Quantität der Schweröle eine gewisse Grenze nicht überschreiten darf, damit das Oel auf unseren Lampen noch mit Vortheil gebrannt werden kann. — Würden die europäischen Staaten den hohen Abeltest einführen, also etwa 40°, so würde sich die Ausbeute nicht nur um die 7 bis 8 Proc. Oel aus Fraction 3 und 4 verringern, sondern auch um mindestens 10 Proc. schwererer Oele aus Fraction 12 und 13; die Ausbeute dürfte dann um etwa 15 Proc. sicher verringert sein. Allerdings könnten aus den leicht siedenden Oelen von 62 bis 54° Bé. bei Anwendung von Colonnen-

apparaten, die hier zulässig sind, noch ein Theil Brennöl herausdestillirt werden, um dem Zukunftsbrennöl zugefügt zu werden. Dass aber solche additionellen Proceduren den Preisstand nicht erhöhen sollten, ist wohl kaum anzunehmen. Das Bedenklichste an dem ganzen Vorschlage ist, dass der Schwerpunkt des Petroleumhandels dann noch mehr zu Gunsten der Amerikaner verschoben wird. Aus amerikanischem Rohöl lässt sich immerhin noch ein schwer entflammbares, leicht verbrennliches Oel erzielen, nicht aber aus russischem Oel; die Ausbeute aus letzterem würde noch geringer als jetzt und das Oel auf unseren Lampen so gut wie unverbrennlich sein. Die Destillationsproducte des amerikanischen Oeles besitzen, mit Ausnahme eines auf Sumatra vorkommenden Oeles, von allen bekannten Erdölen die geringste Dichte bei hohem Siedepunkt; es ist daher vorläufig keine Hoffnung auf Ersatz desselben oder Auftauchen eines neuen Concurrenten. Nur das galizische Oel kommt noch in Frage. Der Bedarf der österreichisch-ungarischen Monarchie soll bereits gedeckt werden können. Von Bedeutung könnten vielleicht die indischen Fundstätten in Assam werden. In Peru werden schon seit 30 Jahren Bohrungen angestellt, trotzdem ist von einem grösseren pecuniären Erfolg noch nichts bekannt geworden. Geringe Betriebe werden aus Venezuela, Brasilien und Argentinien gemeldet; das letztere Vorkommen soll nicht unbedeutend sein. Nachrichten über Petroleumfunde am Congo und auf der Insel Sao Thomé sind nicht ermuthigend genug zu weiteren Nachforschungen. So dürfte für die nächste Zukunft ausser von Galizien aus, auf keinen Ersatz für amerikanisches Oel gehofft werden, und es würde sicherlich eine bedeutende Preiserhöhung des Brennpetroleums stattfinden, falls der Continent Europas das Oel mit einem Flammpunkt von 40° Abeltest verlangt; es sind nicht allein die 15 Proc. Minderausbeute, sondern noch der Preisausfall, der durch die ziemliche Werthlosigkeit der abfallenden Producte eintritt, für die Werthbestimmung des fertigen Oels maassgebend.

Erdöle verschiedener Herkunft untersuchte R. Kissling (Chemzg. 1896, 370). Das bis 130° siedende ist als Rohbenzin bezeichnet; bei den leichten Roherdölen, deren spec. Gew. unter 830 liegt, ist das zwischen 130° und 300° siedende und die Hälfte der zwischen 300 und 320° übergehenden Antheile, bei den schweren Roherdölen das zwischen 130 und 250° siedende und die Hälfte der zwischen 250 und 300° übergehenden Antheile als Roh-Leuchtöl in Rechnung gestellt. Als „auf Schmieröl zu verarbeitendes Product“ ist der um ein Viertel verkleinerte Rückstand angenommen. Der Rest ist als Mittelöl bezeichnet. Die Oele sind nach der Höhe ihrer spec. Gewichte geordnet (siehe Tabelle S. 40).

Aus den Zahlen lässt sich ersehen, dass die Roherdöle verschiedener Herkunft auch ausserordentlich verschieden zusammengesetzt sind; ferner, dass die schweren, an Schmierölproducten reichen Roherdöle im Allgemeinen auch nur mit einem hohen Fabrikationsverlust verarbeitet werden können und in Folge dessen einen wesentlich geringeren Werth besitzen

Name des Roherdöles	Spec. Gewicht	Farbe	Gehalt an Rohbenzin. Vol.-Proc.	Gehalt an Rohleuchtöl. Vol.-Proc.	Gehalt an Mittelölen. Vol.-Proc.	Gehalt an a. Schmieröl zu verarbeit. Producten. Vol.-Proc.	Gehalt an Paraffin.
I. Leichte Roherdöle.							
Nordamerika:							
Washington-Distr.	791	sehr hell	11,52	55,36	9,88	21,40	hoch.
West-Virginia .	796	desgl.	13,00	49,20	11,21	25,11	desgl.
Tiona-District . .	798	desgl.	17,00	47,42	10,90	23,63	desgl.
Elk-County-Distr.	802,5	hell	14,83	47,30	11,28	25,70	ziemlich gering.
dgl. Pennsylvanien, Durchschnittsmuster	812	mittel	10,94	47,98	13,02	27,30	ziemlich hoch.
dgl. Bradford-Distr.	817	desgl.	10,20	47,57	12,77	29,33	gering.
Galizien: Starzana .	825	desgl.	1,83	63,93	12,01	21,78	hoch.
Italien: Borzosandoninno .	827	dunkel	18,25	60,95	6,98	12,81	ziemlich hoch.
II. Schwere Roherdöle.							
Galizien: Schodnica	835	mittel	17,39	38,05	19,08	24,65	gering.
Rumänien	837	dunkel	1,10	49,57	23,87	25,36	sehr hoch.
Canada	844	sehr dunkel	4,87	37,66	23,43	34,00	ziemlich gering.
Nordamerika: Indiana	849	desgl.	5,00	33,64	25,47	35,17	gering.
Australien: Neusüdwales . .	856	desgl.	1,20	42,51	26,46	29,12	ziemlich hoch.
Asien: Baku . . .	871	dunkel	0,96	37,25	26,67	34,25	Spuren.
Galizien	887	sehr dunkel	4,62	38,55	23,19	33,32	desgl.
Java	888	desgl.	1,50	35,10	31,79	30,28	gering.
Elsass: Pechelbronn	890	schwarz	2,96	23,34	25,95	46,25	ziemlich gering.
Asien: Birma . .	897	sehr dunkel	0,00	23,62	30,67	44,50	ausserord. hoch.
Provinz Hannover: Oelheim . . .	909	dunkel	0,00	17,19	29,48	52,44	höchstens Spuren.
Japan	922	sehr dunkel	0,37	18,71	25,91	54,28	ziemlich gering.

als die leichten Roherdöle. Auch ist der Gehalt an den schwer verwerthbaren Mittelölen bei der zweiten, ein relativ hohes spec. Gewicht besitzenden Gruppe von Roherdölen wesentlich grösser als bei der ersten Gruppe. — Ferner wurde die Leuchtölfraction von 5 amerikanischen Roherdölen auf ihren Gehalt an Schwefelverbindungen vor und nach der Raffination (mit überschüssiger Schwefelsäure und Natronlösung) untersucht:

Name des Roherdöles	1000 g Oel enthalten darnach an Schwefel in g: unraffinirt	raffinirt
Washington-District	0,468	0,133
West-Virginia	0,456	0,127
Tiona	0,343	0,151
Pennsylvanien, Durchschnittsmuster	0,445	0,175
Indiana	3,619	1,611

Der grösste Theil der Schwefelverbindungen (60 bis 70 Proc.) wird also durch die einfache, allgemein übliche Raffination aus den Oelen entfernt.

Vorschriften über Prüfung von Erdöl und Erdölproducten in Russland. Durch Verordnung des Finanzministeriums müssen, vom 15./27. März l. J. angefangen, sämmtliches Erdöl und alle Erdölproducte, welche aus den im Baku- oder Batumgebiet oder an anderen Orten Russlands gelegenen Erdölverarbeitungsanstalten ausgeführt werden sollen, einer Prüfung durch Amtsorgane unterzogen werden. Die Prüfung erstreckt sich auf die Feststellung des spec. Gewichtes und der Entflammungstemperatur aller Erdölproducte, sowie auf die Ermittelung, ob die zur Ausfuhr bestimmten Leuchtöle genügend gereinigt sind. Bei der Prüfung der Entflammungstemperatur sind die Apparate von Abel-Pensky und Pensky-Martens zu verwenden. Ersterer Apparat ist auch für hochtestige Leuchterdöle und zwar für solche mit einem bis höchstens bei 85° liegenden Entflammungspunkte angenommen. Insofern das zu prüfende Petroleum einen Testpunkt von unter 60° erwarten lässt, wird der Petroleumbehälter unmittelbar ins Wasserbad des Petroleumprobers gestellt; die Temperatur des Wassers im Wasserbade soll ungefähr die erwartete Entflammungstemperatur des untersuchten Oeles ums Doppelte übersteigen, und wenn der Entflammungspunkt über 50° liegt, muss das Wasser im Wasserbade sieden. Bei Untersuchung von Oelen mit einer Entflammungstemperatur zwischen 60 und 85° wird der Zwischenraum zwischen Wasserbad und Petroleumbehälter mit einem schweren Erdölproducte vom spec. Gew. über 0,900 z. B. mit Maschinenöl ausgefüllt; das Wasser im Wasserbade wird in diesem Falle auf eine um etwa 15° höhere Temperatur gebracht, als das zu untersuchende Product aushalten soll. Die Prüfung beginnt bei einer 5° unter dem voraussichtlichen Entflammungspunkt liegenden Temperatur; dieser letztere muss für jeden Fall durch einen Vorversuch ermittelt werden. Die Correctur der gefundenen Werthe nach dem jeweiligen Barometerstand ist nur für zwischen 27 und 29° liegende Entflammungstemperaturen vorzunehmen. Der Apparat von Martens-Pensky ist bei der Prüfung des Entflammungspunktes schwerer Leuchtöle, Schmieröle und Erdölrückstände, überhaupt aller Producte, die über 85° entflammbare Gase entwickeln, obligatorisch. (Vgl. Chemzg. 1896, 192 und 357.)

Prüfung des Erdöles auf den Grad der Raffination mit Lauge. K. Charitschkoff (J. russ. 1895, 496) empfiehlt folgendes, in Baku angewendetes Verfahren: Die Erdölprobe wird in Kölbchen mit 6 Proc. Lauge von 2° B. auf 70° erwärmt, einige Male stark geschüttelt und im Scheidetrichter absitzen gelassen. Die wässerige Lösung wird durch ein trockenes Filter filtrirt und mit einigen Tropfen schwacher Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt. Die in Folge der Bildung freier Petrolsäuren entstehende Trübung dient als Maassstab der Qualität. Ein gutes Petroleum muss eine so geringe

Trübung ergeben, dass man durch die Eprouvette gut durchsehen, z. B. mit Leichtigkeit noch einen Petitdruck lesen kann. Diese Probe ist rasch durchführbar und gibt Aufschluss über den Raffinationsgrad verschiedener Petroleumsorten, wobei als Vergleich entweder die Petroleummenge dienen kann, die nothwendig ist, um eine Emulsion von bestimmter Trübungsstärke bei Anwendung gleicher Laugenmengen oder umgekehrt die Laugenmenge bei gleichen Mengen Petroleum zu erzeugen. Dieses Verfahren kann durch entsprechende Wahl eines matten Glases oder einer Normallösung vervollkommnet werden. Als Normallösung könnte eine Chlornatriumlösung mit dem Chlorgehalt von 3 mg im Liter dienen, in der eine Trübung durch Zusatz einiger Tropfen Silbernitratlösung hervorgerufen wurde. — Dieselbe Laugenprobe wird auch bei Maschinenölen ausgeführt, jedoch mit der Aenderung, dass das Absetzen bei höherer Temperatur (70°) bewerkstelligt wird und als Beweis der ungenügenden Raffination die Bildung eines Seifenhäutchens an der Schichtengrenze dient.

Die Nothwendigkeit der Feststellung einheitlicher Untersuchungsverfahren in der Erdölindustrie bespricht eingehend L. Singer (Chem. Rev. 1895 Nr. 29). Alle Untersuchungsverfahren mit Kugelaufsätzen, Dephlegmatoren u. dgl. sind unbrauchbar. Bei der Feststellung eines einheitlichen Fractionsapparates sind zu beachten:

1. Form des zu wählenden Gefässes.
2. Grössenverhältnisse desselben.
3. Dimensionen der Flamme und Art der Erwärmung.
4. Steighöhe der Dämpfe.
5. Zerlegung der Fractionen.
6. Redestillationsweise der Fractionen.
7. Art der Kühlung und des Dämpfeabzuges.
8. Nothwendigkeit discontinuirlicher Destillation.
9. Thermometerstellung und Thermometer selbst.

Es wird sich unter Umständen empfehlen, um die beim Grossbetrieb übliche Methode des Nachfüllens auch bei Probedestillationen im Kleinen nachahmen zu können, dem Probeapparat, entweder fest oder leicht anbringbar, einen Fülltrichter mit Hahn nach Art der Probetrichter anzufügen, etwa so, dass man den Probetrichter mittels eingeschliffenen Tubulus dicht in den Apparat einführt. Um eine grosse Steighöhe zu vermeiden, wie sie die Kugelaufsätze und ähnliche Vorrichtungen mit sich bringen, wäre es vielleicht praktisch, das Abzugsrohr für die Dämpfe wesentlich tiefer anzubringen, doch so, dass dasselbe (indem es sich ein-, zwei- oder mehrmals kugelig erweitert) erst bis zu jener Höhe ansteigt, bei welcher gegenwärtig bei den Destillationsapparaten, z. B. dem Engler'schen Normalkolben, das Abzugsrohr am Kolbenhals befestigt ist. Man hätte so (ohne die Nachtheile der hohen Dephlegmatoren) gewissermaassen seitlich schief aufsteigende Dephlegmationsapparate, die den Nachtheil allerdings haben, dass das „Waschen“ nicht so gründlich sein kann, wie bei stehenden Dephlegmatoren. Doch lässt sich diesem Uebel

durch eine entsprechende Anzahl Platin- oder Kupferdrahtnetze leicht begegnen, eventuell auch in den einzelnen Dephlegmatorkugeln eine Vorrichtung treffen, die die Dämpfe zwingt, an die nach unten gerichtete Kugelwand zu prallen, doch so, dass ein Zurückfliessen der condensirten Theile möglich ist. (Vgl. Z. angew. 1896, 165.)

Die gebräuchlichsten Apparate zur Untersuchung von Leuchtölen durch fractionirte Destillation vergleicht L. Singer (Chem. Rev. 1896 Sonderabdr. einges.). Die innerhalb der Temperaturunterschiede von 1) bis 150°, 2) 150 bis 200°, 3) 200 bis 250°, 4) 250 bis 300° übergehenden Destillate wurden besonders aufgefangen und ihre quantitativen Mengen gewichtsprocentisch in Bezug auf die Menge des angewendeten Ausgangsmateriales bestimmt. Sämmtliche erhaltenen Fractionen wurden sodann in Siedekölbchen, in Mengen von 6 bis 20 g, je nach der Menge des zur Verfügung stehenden Materiales, redestillirt, um sich zu überzeugen, wie viel Procente der Fraction thatsächlich innerhalb der zugehörigen Siedegrenzen übergehen. Es war bei ganz gleichartiger Arbeit zweifellos, dass die gewonnenen Resultate für die Praxis vollkommen hinreichende Anhaltspunkte ergeben mussten für die Begutachtung der Leistungsfähigkeit der einzelnen Apparate in Bezug auf die Vollkommenheit der Fractionirung, und es ist wohl jener Apparat als der relativ beste, daher für den allgemeinen praktischen Gebrauch vorzuschlagende, zu bezeichnen, bei dem der Procentsatz des bei der Redestillation innerhalb der zugehörigen Temperaturgrenzen Uebergehenden das Maximum erreicht, bei dem also damit im Zusammenhange ein Minimum von Vorlauf und Nachlauf zu constatiren ist. — Als Ausgangsmaterial diente ein mit Lauge und Säure behandeltes rumänisches Leuchtöldestillat von einem spec. Gew. 0,824 bei 15° und einem Zündpunkt von 25,5° nach Abel. Der Gang der Destillation wurde so gehalten, dass innerhalb der Temperaturgrenzen ziemlich flott abdestillirt wurde; bei Erreichung je einer Temperaturgrenze wurde im Sinne der Engler'schen Methode die Flamme mehrmals entfernt, sodann wieder bis zur jeweiligen Erreichung der Temperaturgrenze erhitzt, um die letzten Antheile der entsprechenden Fraction überzutreiben, sodann wurde wieder flott bis zur nächsten Temperaturgrenze abdestillirt. Die zur Anwendung gelangten Apparate waren folgende:

1. eine gewöhnliche Retorte mit Tubulus, 500 cc Capacität,
2. ein Engler'sches Kölbchen für Normaldestillation,
3. ein Destillationsapparat nach Regnault,
4. ein Siedekolben mit Dreikugelhals,
5. ein gewöhnlicher Siederundkolben, durch Stöpsel verbunden, mit einem 1-Kugelaufsatz,
6. mit Dephlegmator von Glinsky,
7. mit Dephlegmator von Lebel-Henninger,
8. Destilliraufsatz von Gans.

Die bei der Fractionirung erhaltenen Resultate zeigt folgende Tabelle.

	Retorte	Engler	Regnault	1 Kugel	3 Kugel	Glinsky	Le Bel	Gans
Angewandte Menge:	300 g	100 cc	100 g	200 g	100 cc	200 g	200 g	200 g
Steighöhen der Oeldämpfe:	65 mm	90 mm	77,5 mm	205 mm	210 mm	470 mm	550 mm	170 mm
bis Mittelpunkt der 1. Kugel: . . .				130 „	90 „	200 „	250 „	
Kugeldurchmesser .				37,5 „	40 „	$d_{1,3}$ 30 „	d, 40 „	d_a 50 „
						d_2 45 „	4 Kugeln	d_2 40 „
Fractionen : Gew.-Proc.	4							
I. bis 150° Proc. . .	4,75	6,98	10,25	6,87	6,30	15,38	16,75	10,00
II. 150° bis 200° Proc.	28,83	30,56	30,25	29,25	35,80	25,38	21,50	26,00
III. 200° bis 250° Proc.	29,97	28,34	29,75	27,13	28,20	23,00	28,75 (247° C.)	21,75
IV. 250° bis 300° Proc.	26,30	24,60	16,00	26,50	18,50			23,12
Rückstand Proc. . .	9,67	7,58	11,25	6,50	9,70	34,13	31,00	16,50
Summa Proc. . . .	99,52	98,06	97,50	96,25	98,50	97,89	98,00	97,37
Verlust Proc. . . .	0,48	1,94	2,50	3,75	1,50	2,11	2,00	2,63

Jede Fraction wurde für sich in gleicher Weise der Redestillation unterworfen; von den Versuchen mögen hier nur folgende angeführt werden:

1. Redestillation der Fractionen aus der Retorte.

Retortendestillation: Proc.	redestillirt: Proc.	Auf das Ausgangsmaterial gerechnet: Proc.	Proc.
— 150° : 4,75	— 150° : 77,50	3,68	
	darüber : 22,50	1,07	— 150° : 12,91
— 200° : 28,83	— 150° : 32,00	9,23	
	— 200° : 51,50	14,85	
	darüber : 14,00	4,04	— 200° : 25,81
— 250° : 20,97	— 200° : 33,00	9,89	
	— 250° : 56,50	16,93	
	darüber : 10,00	3,00	— 250° : 27,41
— 300° : 26,30	— 250° : 24,50	6,44	
	— 300° : 65,00	17,10	
	darüber : 9,50	2,50	— 300° : 20,68
Rückstand : 9,67	— 300° : 6,00	0,58	
	darüber : 86,00	8,32	Rückstand : 10,82
99,52			97,63
Verlust : 0,40		2,37	2,37

2. Apparat von Engler.

Destillation: Proc.	Redestillirt: Proc.	Auf das Ausgangsmaterial berechnet: Proc.	Proc.
— 150° : 6,98	— 150° : 75,00	5,24	
	darüber : 25,00	1,74	— 150° : 15,02
— 200° : 30,56	— 150° : 32,00	9,78	
	— 200° : 51,00	15,39	
	darüber : 17,00	5,20	— 200° : 25,35
— 250° : 28,34	— 200° : 29,00	8,22	
	— 250° : 57,50	16,30	
	darüber : 13,50	3,82	— 250° : 24,70
— 300° : 24,60	— 250° : 13,00	3,20	
	— 300° : 81,00	19,93	
	darüber : 6,00	1,48	— 300° : 24,63
Rückstand : 7,58	— 300° : 11,67	0,88	
	Rückstand : 88,33	6,70	Rückstand : 8,18
98,06			97,88
Verlust : 1,94			Verlust : 2,12

3. Dephlegmator von Glinsky.

Destillation: Proc.	Redestillirt: Proc.	Auf das Ausgangsmaterial berechnet: Proc.	Proc.
— 150° : 15,38	— 150° : 84,00	12,92	
	darüber : 15,00	2,31	— 150° : 14,70
— 200° : 25,38	— 150° : 7,00	1,78	
	— 200° : 81,00	20,55	
	darüber : 11,50	2,92	— 200° : 24,70
— 250° : 23,00	— 200° : 8,00	1,84	
	— 250° : 88,50	20,36	
	darüber : 3,50	0,81	— 250° : 23,28
Rückstand : 34,13	— 300° : 85,00	29,01	
	Rückstand : 15,00	5,11	— 300° : 29,82
			Rückstand : 5,11
97,89			97,61
Verlust : 2,11			2,39

4. Dephlegmator von Le Bel.

Destillation: Proc.	Redestillirt: Proc.	Auf das Ausgangsmaterial berechnet: Proc.	Proc.
— 150° : 16,75	— 150° : 82,50	13,82	
	darüber : 17,50	2,83	— 150° : 14,25
— 200° : 21,50	— 150° : 2,00	0,43	
	— 200° : 90,00	19,35	
	darüber : 8,00	0,17	— 200° : 25,16
— 250° : 28,75	— 200° : 10,00	2,88	
	— 250° : 82,50	23,52	
	darüber : 6,00	1,73	— 250° : 23,69
— 300° : 31,00	— 300° : 90,00	27,90	
Rückstand :	Rückstand : 10,00	3,10	— 300° : 29,63
			Rückstand : 3,10
98,00			95,83
Verlust : 2,00			4,17

Die nunmehr erhaltenen Endresultate im Vergleich zu den ersten Destillaten zeigt die nachfolgende Tabelle. Die mit *b* bezeichneten Zahlen bedeuten die durch Redestillation erhaltenen Gewichtsprocente.

Fractionen:		Retorte	Engler	Regnault	1-Kugel	3-Kugel	Glinsky	Le Bel	Gans
— 150°	a)	4,75	6,98	10,25	6,87	6,30	15,38	16,75	10,00
I.	b)	12,91	15,02	16,11	12,53	17,13	14,70	14,25	15,38
— 200°	a)	28,83	30,56	30,25	29,25	35,80	25,38	21,50	26,00
II.	b)	25,81	25,35	29,07	27,97	27,33	24,70	25,16	24,38
— 250°	a)	29,97	28,34	29,75	27,13	28,20	23,00	28,75	21,75
III.	b)	27,41	24,70	26,57	27,43	26,85	23,28	23,69	20,89
— 300°	a)	26,30	24,60	16,00	26,50	18,50	—	—	23,12
IV.	b)	20,68	24,63	13,74	20,62	20,68	29,82	29,63	26,63
Rückstand	a)	9,67	7,58	11,25	6,50	9,70	34,13	31,00	16,50
	b)	10,82	8,18	6,71	7,09	6,38	5,11	3,10	9,50
Summe	a)	99,52	98,06	97,50	96,25	98,50	97,89	98,00	97,37
	b)	97,63	97,88	92,20	95,64	98,37	97,61	95,83	96,78
Verlust	a)	0,48	1,94	2,50	3,75	1,50	2,11	2,00	2,63
	b)	2,37	2,12	7,80	4,36	1,63	2,39	4,17	3,22

Von den einzelnen Haupt-Fractionen gingen bei Redestillation innerhalb der entsprechenden Thermometergrenzen an Harzbestandtheilen über:

	Fraction — 150°	Fraction 150°—200°	Fraction 200°—250°	Fraction 250°—300°	Rückstand
Retorte:	77,50 Proc.	51,50 Proc.	56,50 Proc.	65,00 Proc.	86 Proc.
Engler:	75,00 „	51,00 „	57,50 „	81,00 „	88,33 „
Regnault:	65,62 „	52,50 „	58,50 „	69,50 „	80,33 „
1-Kugel:	67,52 „	59,00 „	55,00 „	66,02 „	
3-Kugel:	67,50 „	54,00 „	62,50 „	67,75 „	62,50 „
Glinsky:	84,00 „	81,00 „	88,50 „	85 bis 300° [1])	15,00 „
Le Bel:	82,50 „	90,00 „	82,50 „	90 bis 400°	10,00 „
Gans:	87,00 „	66,50 „	63,63 „	71,75 Proc.	51,66 „

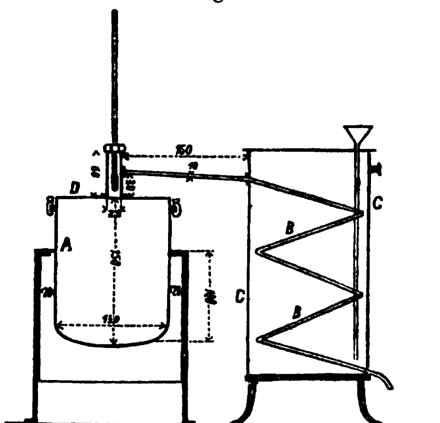
Grosse Steighöhen sind von Vortheil anscheinend bei den niederen Fractionen, was die gefundenen Resultate bei den Dephlegmatoren von Glinsky und Le Bel und deren Benützung zur Prüfung von Rohbenzin erweisen. Es wird bemerkt, dass es leichte Kohlenwasserstoffgemische (Rohbenzine) gibt, deren Spaltbarkeit geradezu an's Fabelhafte grenzt und welche so bei der Redestillation bedeutende Verluste durch Abspaltung gasiger Kohlenwasserstoffe bewirken. Verallgemeinern lässt sich also obiger Satz nicht. Der Glinsky-Dephlegmator muss als bester Rectificationsapparat hingestellt werden, wobei, bei Einhaltung des Principes des Apparates, der Apparat gewissermaassen mit beliebiger Steighöhe herzustellen ist. Nirgends erreichen hier die Differenzen 1 Proc. Ihm zunächst stände der Le Bel, bei dem jedoch schon bei 250° Zersetzungserscheinungen eintraten, was der Grund war, warum die Fraction 250 bis 300° nicht gesondert wurde. Aus Vorsicht wurde beim Glinsky-Dephlegmator gleichfalls nur bis 250° getrieben. Nach dem Le Bel-Henninger-Apparat wären dann die Apparate mit hohen Steighöhen, sodann die mit geringen Steighöhen zu stellen. Auch hier tritt der gute Wirkungsgrad des einfachen Engler'schen Normalkölbchens hervor, indess der Aufsatz von Gans etwa die Mitte hält. Derselbe arbeitet innerhalb der Fraction 250 bis 300° mit einem „Wirkungsgrad“ von 71,75 Proc.

Probedestillation von Erdöl. Zaloziecki (Chem. Rev. 1896, Nr. 44) trennt die Fractionen nach dem spec. Gew. Das Verfahren besteht darin, dass man sich durch Verdünnen des Alkohols mit Wasser Probeflüssigkeiten von verschiedenen in Betracht kommenden spec. Gew. bereitet und die Prüfung in der Art vornimmt, dass man in kleinen Probegläsern das Untersinken von einzelnen hereingebrachten Tropfen beobachtet. Man benöthigt nur wenige Probeflüssigkeiten, die um die Grenzen der spec. Gew. der Petroleumdestillate wechseln; es lässt sich selbstverständlich nur das Ende der Destillation auf diese Weise feststellen, denn für den Beginn der Destillation des Petroleums fehlt eine Probeflüssigkeit vom entsprechenden spec. Gew. — Die Destillationsvorrichtung (vgl. Chemzg. 1896, 647) besteht aus einem gusseisernen Destillationskessel *A* (Fig. 8), der mit 1 k Rohöl beschickt werden kann, und einem kupfernen Schlangenkühler *B*, welcher in einem mit Wasser

1) Es wurde bei der ursprünglichen Destillation wegen beginnender Zersetzung nur bis 250° getrieben; der verbleibende Rückstand redestillirt.

gefüllten Blechkasten *C* gestellt ist. Der Destillirkessel trägt einen Deckel *D*, welcher mittels 4 Klemmschrauben und einer Dichtung aus Asbestpappe aufgesetzt wird, und ist mit einem Blechmantel umgeben, welcher bis zu $^2/_3$ Höhe des Kessels reicht. Auf einem daran angenieteten Kranz wird der Kessel mit einem, an seinem äusseren Umfange angenieteten, oder besser gleich von vornherein abgegossenen, ringförmigen, durchbrochenen Flansch aufgesetzt. Mittels Stopfbüchse reicht ein Thermometer in das Abzugsrohr soweit hinein, dass das Quecksilbergefäss gegenüber dem Ansatz des seitlichen Abzugsrohres zu stehen kommt. Geheizt wird der Apparat mittels eines Gasofens, und zum Zwecke des Abzuges der Heizgase sind die Aufhängestützen des Apparates durchbrochen. Beim Betriebe des Apparates ist das Hauptaugenmerk auf die Regelung des Feuers zu richten, welches so gehalten werden muss, dass die Destillate besonders an den Scheidegrenzen in rasch aufeinander folgenden Tropfen aus dem Kühler fallen. Das richtige Destillationstempo ist in dem Falle erreicht, wenn ein weiterer Tropfen sich formt, bevor der vorhergehende ganz niedergefallen ist. Auf das Einhalten solch eines Destillationsverhältnisses ist besonders nahe der oberen Scheidegrenze Rücksicht zu nehmen, wo man in kurzen Zeitintervallen einzelne Tropfen in Probeflüssigkeiten auf das spec. Gew. prüft. Die Trennung der Producte wird auf der unteren Grenze nach der Destillationstemperatur bemessen und das bis 125° Uebergehende für sich als Benzin aufgefangen. Gegebenenfalls kann man diese Grenze bis 130° ausdehnen. Von 125 bezw. 130° wird das Petroleum gesammelt bis zu dem Zeitpunkte, wo das spec. Gew. sein erstes Maximum überschreitet und die Zersetzung anhebt. Bestimmt wird dieser Punkt mittels einer Probeflüssigkeit vom spec. Gew. 0,865 bei 15°. Es werden beim Annähern an diesen Zeitpunkt einzelne Tropfen aus dem Kühler vorerst alle 2 Minuten, nachher öfters in die Probegläschen fallen gelassen und das Verhalten beobachtet. Steigen die Tropfen auf die Oberfläche der Probeflüssigkeit 0,865, so ist der Zeitpunkt erreicht und das Petroleum abgetrieben. Man unterbricht entweder die Destillation und wägt das Benzin, Petroleum und den Destillationsrückstand, oder man destillirt weiter zur Gewinnung der Crackproducte. Im letzteren Falle fängt man diese gesondert auf bis zu dem Zeitpunkte, wo die spec. Gew. ansteigen.

Fig. 8.



Man erkennt diesen Moment mit derselben Probeflüssigkeit, sobald die hereingebrachten Tropfen im Probegläschen untersinken. Zur Destillation verwendet man stets 1000 g Rohöl und hat dann die Gewichte der einzelnen Fractionen gleich in Gewichtsproc. ausgedrückt. — Man kann bei jeder in gewöhnlicher Weise geführten Destillation zum Schlusse derselben unterscheiden: 1. Das regelmässige Anwachsen der spec. Gew. der Destillate bis zur Erreichung des ersten Maximums. — 2. Das Zurückgehen der spec. Gew. der Destillate in Folge der Zersetzung des für das Cracken geeigneten Products. — 3. Das abermalige Anwachsen der spec. Gew. in Folge Abtreibens der höchstflüchtigen Antheile, welche grösstentheils destilliren ohne zersetzt zu werden, das zweite Maximum. Diese Punkte lassen sich mit Hilfe der angegebenen Methode leicht erfassen; dieselben sind bei gleicher Destillationsart für die einzelnen Rohöle constant in einem für die praktische Verwendung genügenden Grade. Aus diesem Grunde kann man diese Erscheinungen auf die Werthbestimmung eines Rohöles übertragen, wenn man von der Voraussetzung ausgeht, dass in Rohölen neben einer Klasse von Bestandtheilen, welche unzersetzt flüchtig sind, sich eine zweite befindet, welche zur Zersetzung während der Destillation hinneigt. Die Leichtigkeit und der Umfang der Zersetzung wird unter besonderen Verhältnissen von diesen letzten Bestandtheilen beeinflusst, unter denselben Bedingungen sich jedoch gleichgestalten und ein Rohöl charakterisiren können. — Es handelt sich darum, zu entscheiden, welcher von den Abschnitten für die Werthschätzung des Rohöles, insofern dieselbe die Bestimmung der Ausbeute des Petroleums im Auge hat, am geeignetsten ist. Selbstverständlich muss man sich über dieses Merkmal einigen, welches sich mit der Arbeitsweise in der Praxis deckt, beziehentlich diesem angenähert ist oder diesem entspricht. Im Grossbetriebe wird bis zur maximalen Grenze des spec. Gew., welche mit ungefähr 0,870 gekennzeichnet ist, auf Petroleum abgetrieben, folglich sollte man diese Wahrnehmung auch auf die Probedestillation übertragen. Es wurde aber die Erfahrung gemacht, dass die auf die Weise erhaltenen Resultate geringer ausfallen, als die in der Praxis üblichen, denn es kommen auch Fälle vor, wo dieses maximale spec. Gew. bereits bei der Siedetemperatur 300° erreicht wird und man dieselben Zahlen erhalten kann, wie mit der bis jetzt gebräuchlichen Methode. Das hat veranlasst, diesen Zeitpunkt herauszuschieben bis zu den äussersten Grenzen dieser ersten Erscheinung und die Scheidung in dem Momente vorzunehmen, wo das erste Maximum der spec. Gew. gerade überschritten wird und ein Zurücksinken beginnt. Man benutzt zur Erfassung dieses Merkmales eine Probeflüssigkeit von 0,865 spec. Gew. und bezeichnet als Ende der Petroleumdestillation den Punkt, wo ein Tropfen des Destillates in der Probeflüssigkeit, 0,865 bei 15° in die Höhe steigt. Diese Probeflüssigkeit bereitet man sich aus einer Mischung von Alkohol mit Wasser. Geht man vom absoluten Alkohol aus, so verwendet man zur Mischung 78 Th. Alkohol und 35 Th. Wasser und corrigirt die Composition durch Ermittelung des spec. Gew. bei 15°,

bei Anwendung von 97grädigem Alkohol mischt man 83 Th. Alkohol und 20 Th. Wasser und verfährt wie vordem. Zum Probiren verwendet man kleine Mengen Probeflüssigkeit in kleinen Probegläschen mit Fuss und setzt dieselben vor dem Gebrauch einer Temperatur von 15° aus. Das durch eine derartig angeordnete Probedestillation gewonnene Petroleumdestillat entspricht einer guten Durchschnittsmarke Petroleum und bewegt sich in der Ausbeute in Zahlen, welche im Grossbetriebe erzielt werden. Es bildet die Gesammtmenge der im Rohöle enthaltenen petroleumgebenden Bestandtheile, wenn man als solche jene bezeichnet, die mit steigenden spec. Gew. übergehen bis zu der Grenze, wo eine Zersetzung beginnt. Nachdem die Steigerung des spec. Gew. in dem ersten Maximum meistentheils ungefähr 0,870, ausnahmsweise 0,875, erreicht, so entspricht diese Menge jener, welche im Grossbetriebe als Petroleum gezogen wird. Der bis zu der oben indicirten Grenze übergehende Antheil ist daher als wahres Petroleumdestillat anzusehen und bedeutet jenes Quantum, welches aus Rohölen ohne Zersetzung gezogen werden kann. Die untere Grenze der Petroleumscheidung muss jedoch, weil eine entsprechende Probeflüssigkeit von dem ungefähren spec. Gew. 0,750 fehlt, wie vordem auf den Siedetemperaturen aufgebaut werden. Man kann deshalb, wie üblich, die Scheidung des Petroleumdestillates bei der Siedetemperatur 150° vornehmen oder aber richtiger bis 125 oder 130° heruntergehen. Das letztere ist aus diesem Grunde empfehlenswerther, weil in dem Destillate bis 150°, welches als Benzin angesprochen wird, sich petrolgebende Bestandtheile in ansehnlicher Menge finden und auch im Grossbetriebe durch eine Redestillation des Rohbenzins als schwerer Rückstand der Destillation dem Petroleum einverleibt werden. Dieser Ausfall wird reichlich gedeckt durch die Scheidung bei 125 bez. 130°, wobei also der von 125 (130) bis 150° übergehende Antheil zum Petroleum geschlagen wird. Ganz richtig ist das Verfahren nicht und man bekommt eher zu viel als zu wenig, aber es lässt sich schwer etwas Anderes an diese Stelle setzen. Genauer und der Praxis besser angepasst wäre ein Vorgehen, bei dem man das bei der Destillation des Rohöles bis 150° übergehende Rohbenzin einer Redestillation unterwirft und den über der Destillationstemperatur 125 oder 130° verbleibenden Rückstand zum Petroleum rechnet. — Das Verfahren ist noch einer weiteren Ausdehnung fähig, denn eine über den festgesetzten Endpunkt der Destillation auf Petroleum weitergeführte Abtreibung erlaubt ein Bild über den Crackingprocess sich gestalten zu lassen. Die Periode der Herabminderung der spec. Gew. liefert dieselben Zersetzungsproducte, welche im Grossbetriebe durch eingeleitetes Cracken gewonnen werden. Die Qualität und Quantität der Zersetzungsproducte wird zweifelsohne mit der Destillationsart variiren, aber das Maass der Zersetzung hängt mit der Natur der Rohöle zusammen in diesem Sinne, dass in jedem Rohöle von Haus aus eine gewisse zur Zersetzung bez. zum Cracken hinneigende Menge Substanzen vorhanden ist. Diese Summe zersetzungsfähiger Bestandtheile wird nun im Grossen und Ganzen durch jede eingeleitete

Zersetzung geoffenbart, kommt deshalb in der Periode der Verminderung des spec. Gew. zum Vorschein und gestattet aus dem Umfange dieser Zersetzungsperiode einen Schluss auf das Verhalten der verschiedenen Rohöle beim Crackprocesse zu ziehen.

Untersuchungsverfahren zur Werthbestimmung der Erdölproducte schlägt R. Kissling (Chem. Rev. 1896, 113) vor. L. Singer (das. S. 122) kritisirt dieselben lebhaft.

Aufstieg des Erdöles im Dochte in der Lampe. Bei Ausführung folgender Versuche (Chem. Rev. 1896, Sonderabdr.) wurde der Apparat zur Prüfung der Dochtaufsaugung von Lenoir & Forster in Wien verwendet. Ein Flachbrenner ist auf einen Glascylinder aufgeschraubt. Auf dem Glascylinder ist eine Millimetertheilung angebracht (0 bis 155), um den jeweiligen Stand des Petrolniveaus ablesen zu können. Der Glascylinder besitzt unten eine seitliche Abflussröhre mit Hahn und steht auf einem Messingfusse. Die Bestimmung selbst erfolgt in der Weise, dass man in den Behälter 250 cc des zu untersuchenden Petroleums einfüllt, den 20 cm langen Docht (24 mm breit) ordentlich oben abschneidet und die Flamme zu Beginn auf 3 cm Höhe möglichst genau einstellt. Hierauf lässt man mittels des Abflusshahnes so viel Petroleum ab, dass das Niveau des Petrols bis zur Marke 10 sinkt. Die Messung der Flammenhöhe erfolgt kathetometrisch. Versuche ergaben:

	Dichte bei 15°	Abeltest	Reaction	Prüfung mit H_2SO_4 (spec. Gew. 1,53)	Flammenhöhe zu Beginn der Probe	Depression der Flammenhöhe bei Stand 50 in Proc.	D bei Stand 60 in Proc.	D bei Stand 70 in Proc.
Salonpetroleum, kaukasisch	0,8208	29°	neutral	schwach gelblich	3,00	10	20,9	25
Bakuer Kerosin	0,8248	30°	minimal sauer	gelb	3,20	23,9	31,6	44,8
Petroleum, galizisch . .	0,817	22,5	neutral	gelblich	3,10	17	28	34
Petroleum von einem Satze	0,829	30,5	schwach sauer	dunkelgelb	3,40	47	52,9	64,7
Petroleum, kaukasisch . .	0,8235	30°	neutral	gelblich	3,25	20	28,2	33,4
„ „ 4 Monate im zerstreuten Lichte gestanden	0,8248	30,5	sauer Säurezahl 0,4	dunkelgelb	3,00	66,6	80	90
„Saxoléïne“, franz. Sicherheitspetroleum	0,792	36°	neutral	schwach gelblich	3,10	18	27	39,5

Bestimmung des Paraffingehalts in Erdöl nach dem Verfahren von Zaloziecki durch Behandeln mit Amylalkohol und

Aethylalkohol ist nach K. W. Charitschkoff (Trudy russk. 1896, 204) ungenau, weil die Menge des Alkoholgemisches für die einzelnen Oele sehr verschieden ist.

Um die Menge des in schweren Oelen eingeschlossenen Wassers zu bestimmen vermischt K. Charitschkoff (Chem. Rev. 1896, 166) die Probe mit Benzin und misst nun das abgeschiedene Wasser in dem unten verengerten Theile des Apparates.

Zur Bestimmung des Schwefels in Erdöl verbrennt C. Engler (Chemzg. 1896, 198) das Oel in einer kleinen Lampe, saugt die Verbrennungsproducte durch Bromkali und fällt mit Chlorbaryum; er findet 0,02 bis 0,07 Proc. Schwefel in verschiedenen Leuchterdölen. — R. Kissling (das. S. 199) absorbirt die Schwefligsäure mit Permanganat. Er findet in 1000 g Leuchterdöl 0,1 bis 0,6 g Schwefel.

Schwefelgehalt von Oelen. W. Fox und D. G. Riddick (Chem. N. 71, 296) fanden im Liter Oel folgende Schwefelmengen:

Reines braunes Rüböl	203 mg
Gewöhnliches braunes Rüböl	249
Mit Schwefelsäure gereinigtes Rüböl	240
Mit Walkerde gereinigtes Rüböl	143
Ravison-Rüböl	273
Jamba-Rüböl	1617
Wallrath, rein	33
Baumwollöl	Spur
Erdnussöl	—
Klauenfett	67
Olivenöl	—
Fischthran	83
Russisches Mineralöl	293
Russisches Mineralbrennöl	147
Amerikanisches Mineralbrennöl	233
" " wasserklar	116
" " Sicherheitsöl	200
Schottisches Gasöl	713

Aluminium für Kühler, Tankwagen u. dgl. für Erdöl empfiehlt K. W. Charitschkoff (Trudy russk. 1896, 16), weil Aluminium bei Temperaturen bis 120° widerstandsfähiger gegen Erdöl und Erdölsäuren ist als Kupfer.

Erdöl absorbirt Sauerstoff und Kohlensäure auch im Dunkeln, wie R. A. Ostrejko (Trudy russk. 1896, Heft 6) nachweist. Im Sonnenlicht werden Kohlensäure und Sauerstoff rasch absorbirt, langsamer Stickstoff und Wasserstoff.

Grubengase aus den Erdwachsgruben in Boryslaw untersuchte R. Zaloziecki (Z. angew. 1896, 525). Darnach ändert sich die Zusammensetzung derselben bei Berührung mit Wasser; z. B.:

Grubengas aus dem Erdwachsschacht IV in Dzwiniacz, aufgefangen im Horizontalstollen in 40 m Tiefe.

a) Analysirt am 23. März 1896 (trocken):

Kohlensäure	0,8 Vol.-Proc.
Schwere Kohlenwasserstoffe . . .	6,0
Sauerstoff	15,0
Kohlenoxyd	—
Leichte Kohlenwasserstoffe . . .	23,0
Stickstoff aus der Differenz . . .	55,2

b) Analysirt am 25. März 1896 (nach 2tägigem Stehen über Wasser):

Kohlensäure	0,6 Vol.-Proc.
Schwere Kohlenwasserstoffe . . .	3,6
Sauerstoff	13,8
Kohlenoxyd	—
Leichte Kohlenwasserstoffe . . .	23,6
Stickstoff aus der Differenz . . .	58,1

c) Analysirt am 30. März (nach 1wöchentlichem Stehen über Wasser):

Kohlensäure	0,4 Vol.-Proc.
Schwere Kohlenwasserstoffe . . .	1,8
Kohlenoxyd	—
Sauerstoff	13,6
Leichte Kohlenwasserstoffe . . .	24,0
Stickstoff aus der Differenz . . .	60,2

Besonders veränderlich scheint das Aethylen zu sein: Rohäthylen, analysirt im frisch bereiteten Zustande, nach Beendigung der Gasentwickelung am 11. April, hatte die Zusammensetzung:

Kohlensäure	6,8 Vol.-Proc.
Aethylen	54,4
Sauerstoff	7,6
Kohlenoxyd	3,0
Stickstoff aus der Differenz . . .	28,2

Die berechnete Stickstoffmenge entsprechend 7,6 Proc. gefundenen Sauerstoffs beträgt 28,6 Proc., stimmt deshalb mit dem aus der Analyse entfallenden Betrag 28,2 Proc. sehr gut überein und weist darauf hin, dass das untersuchte Gas keine anderen Bestandtheile enthalten konnte. Das im Gasometer aufbewahrte Gas hat bei der Analyse am 13. April folgende Ergebnisse geliefert:

Kohlensäure	6,4 Vol.-Proc.
Aethylen	45,0
Sauerstoff	7,8
Kohlenoxyd	3,2
Differenz	37,6
(Stickstoff berechnet	29,2)

Das Gas hat sich demnach als stark veränderlich erwiesen, denn ohne Verschiebung der anderen Bestandtheile fand eine Abnahme von Aethylen innerhalb 2 Tagen um 9,6 Proc. statt; diese Veränderung trat ohne jedwedes Hinzuthun ein, denn das Gas stand ruhig im gläsernen Gasometer über Wasser und wurde nur vor der Probenahme für die Analyse durch Rütteln des Gasometers gemischt.

Die Mineralöl- und Paraffinindustrie Deutschlands vergleicht Krey (Z. angew. 1896, 374); er hält eine grosse inländische Erdölindustrie wirthschaftlich unvereinbar mit der Paraffinindustrie.

Reinigung von Mineralöl. Nach A. Wendtland (D.R.P. Nr. 85 000) werden bei Normal-Rohparaffinen, wie dem Ozokerit, und den durch die Behandlung mit geringen Mengen Schwefelsäure theilweise oxydirten Naphta-Destillationsrückständen die grünen Oxydationsproducte dadurch entfernt, dass man die betreffenden Paraffine mit fein vertheilter Seifenlösung innig mischt und mit derselben einen grünen Körper von dem Charakter einer Säure herauslöst. Das Verfahren wird bei den mit geringen Mengen Schwefelsäure vorgereinigten nicht verkohlten Petroleumrückständen in dem rohen Ozokerit am besten so ausgeführt, dass man die Fettsäuren oder Harzsäuren, besonders aber die Oelsäure, in Mengen von 5 bis 10 Proc. mit der Paraffinmasse mischt und durch langsamen Zusatz der Oxyde, Hydrate oder Carbonate der Alkalien, die in kleinem Ueberschusse angewendet werden können, mit Wasser langsam verseift. Statt der Fettsäuren oder Harzsäuren kann man auch die Fette oder Harze nehmen oder die Seifenlösung direct anwenden. — Die Trennung der Seifenlösung, welche nun die dunklen Verunreinigungen enthält, vom Paraffin vollzieht sich bei weniger zähen Paraffinen, wie z. B. dem Vaselin, Ozokerit und den leichteren Schmierölen durch Absetzen, während bei zähen Schmierölen die Centrifuge vortheilhaft anzuwenden ist. Die Seifenlösung ist im auffallenden Lichte tief grün und im durchscheinenden röthlichbraun gefärbt. Das Paraffin wird nach dem Abziehen der Seifenlösung mehrmals mit weichem heissen Wasser und zuletzt eventuell mit schwacher Baryumchloridlösung gewaschen. Die Seifenlösungen werden zur Wiedergewinnung der Fettsäure mit verdünnter Mineralsäure versetzt. Die von dem Paraffin herstammenden, hierdurch ausgeschiedenen grünen Producte werden mechanisch abgetrennt.

Die sächsisch-thüringische Braunkohlentheerindustrie bespricht R. Höland (Chemzg. 1896, 373). Die Gesammtproduction an Braunkohlentheer betrug i. J. 1895 625 000 hk. Aus diesen wurden in 16 Aufbereitungsanstalten gewonnen: 40 800 hk Solaröl (Leuchtöl), 30 100 hk helle Paraffinöle (Putz- und Gelböle), 52 700 hk Rothöle, 146 000 hk Gasöle, 60 800 hk schwere dunkle Paraffinöle, etwa 55 000 hk Hartparaffin, etwa 12 500 hk Weichparaffin und 6000 hk Schuppen. — Die in den letzten Jahren begonnenen Einrichtungen, die Schweelgase der Theerschweelereien zum Befeuern der Schweelcylinder zu verwenden, wurden weiter verfolgt und sind heute auf dem grössten Theile der Schweelereien eingeführt. Die Befürchtungen, welche gehegt wurden, dass durch diese Verwendung der Schweelgase eine ungünstige Einwirkung auf Koks und Theer erzielt werden würde, haben sich nicht bestätigt. Voraussetzung ist dabei natürlich, dass die Temperatur der Schweelcylinder nicht zu hoch getrieben wird. Der Erfolg dieser Gasfeuerung ist ein ausserordentlicher. Cylinder, welche bei einfacher Kohlenfeuerung 28 bis 30 hl Schweelkohle durchsetzen, sind bei gleichzeitiger Gasbeheizung neben wesentlicher Ersparniss an Feuerkohle in der Lage, 40 bis 50 hl Schweelkohle durch-

zusetzen. Man ist zum Theil von dieser doppelten Befeuerung wieder abgegangen und befeuert dafür einige Cylinder ausschliesslich mit Schweelgasen, und zwar mit günstigem Erfolge. Nach einer Mittheilung von Krey hat derselbe die Versuche, die Schweelgase als Motorengas zur Verwendung zu bringen, ausgeführt und bis jetzt gute Resultate erzielt. Auch eine Gewinnung der schwer condensirbaren Theerdämpfe, welche den Schweelgasen beigemengt sind, sowie die Gewinnung und Verwerthung des Schwefels der Schweelgase ist gelungen. — Es sind neuerdings verschiedene Verfahren zur Entschwefelung der Theerproducte in Vorschlag gebracht worden. Das Verfahren von Frasch, mit Hilfe von Metalloxyden (für Ohiopetrole vorgeschlagen) ist für Braunkohlentheer im Grossbetriebe an den dazu nöthigen Apparaten gescheitert; auch haben Versuche im Kleinen ergeben, dass weder eine vollständige Entschwefelung, noch eine nennenswerthe Schwefelverminderung zu erzielen ist. Auch das von Heusler vorgeschlagene Verfahren (S. 26) der Reinigung und Entschwefelung mittels Aluminiumchlorids hat den gestellten Erwartungen nicht entsprochen. Während die Einwirkung von einigen Proc. Aluminiumchlorid auf die leichten Oele des Braunkohlentheers (besonders Solaröl) in der angegebenen Weise verläuft, ist eine gleiche Einwirkung auf höher siedende und spec. schwerere Oele nicht zu erkennen. — Fast allgemein wird der Theer nur unter Zuschlag von Kalk- oder Natronhydrat, ohne weitere vorherige chemische Behandlung zur Destillation gebracht und die Producte dem sogen. Mischprocess unterworfen. Dabei dienen noch immer Natronlauge von 38° Bé. und Schwefelsäure von 66° Bé. als Chemikalien. Kalilauge hat sich an Stelle der Natronlauge noch nicht eingeführt, trotzdem erwiesen ist, dass ihre Einwirkung eine wesentlich energischere ist; das Aetzkali steht noch immer zu hoch im Preise. Seitens mehrerer Fabriken wurden in den letzten Jahren des Oefteren concentrirtere Säuren (Monohydrat, 5-, 10- und 15-proc. Oleum) zur Behandlung der Producte angepriesen, indess haben die eingehenden Versuche die 66-grädige Säure nicht zu verdrängen vermocht. Während Säuren höherer Concentration auf Petroleum sehr günstig einwirken sollen, ist ein Erfolg solcher Behandlung bei unseren Producten nicht zu verzeichnen. Der Anwendung concentrirter Säuren steht einmal ihre kräftigere chemische Wirkung im Wege, die sich in unliebsamer Weise bei der nachfolgenden Destillation bemerkbar macht (es werden Sulfosäuren gebildet, welche sich in den Oelen lösen und durch nachfolgende Behandlung mit Aetzalkalien und Wasser sich nicht daraus entfernen lassen, bei der nachfolgenden Destillation aber unter Abscheidung von schwefliger Säure und Kohle zersetzt werden). Ausserdem sind die sogen. Säureharze derartig zäh und dickflüssig, dass sie kaum von den Mischgefässen abzuziehen sind, zum grössten Theile an den Wandungen haften bleiben und, beim Nachbehandeln mit Wasser oder Lauge wieder zersetzt werdend, den ganzen Erfolg der Schwefelsäurebehandlung in Frage stellen. Erwähnt sei hier gleich noch, dass einige Fabriken zum Nachbehandeln ihrer fertigen

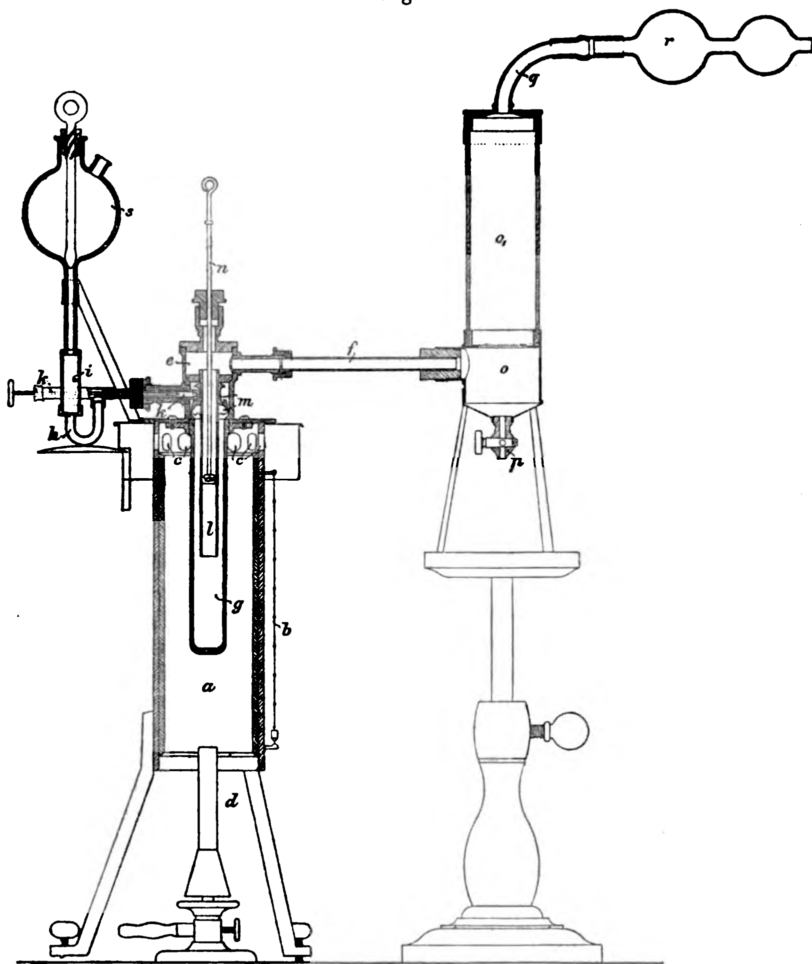
Oele eine gesättigte Lösung von Bleioxyd in Natronlauge mit gutem Erfolg zum Aufbessern des Geruches anwenden. — In einer Reihe von Fabriken ist man in den letzten Jahren dazu übergegangen, die Destillation des Theers und seiner Producte im luftverdünnten Raume vorzunehmen, und bedient man sich dazu allgemein der von Krey in der Industrie eingeführten Vacuumdestillationsapparate. Auch unter Zuhilfenahme überhitzten Wasserdampfes wird vielfach zum Zweck der Erzielung hell gefärbter Oele destillirt. Die früher allgemein üblichen Kühlschlangen aus Blei haben solchen aus Gusseisen oder patentgeschweissten Rohren Platz gemacht. In den Fabriken, welche ihre Paraffine nicht in eigenen Kerzenfabriken verarbeiten, wird zum Theil die Paraffinmasse nochmals destillirt und dadurch ein Druck beim Pressprocess erspart. Man ist neuerdings in einigen Fabrikanlagen dahin gekommen, nahezu vollständig geruchloses Paraffin zu erhalten, die zweimalige Destillation unterstützt diese Bemühung. — In der „Paraffinreinigung" sind wesentliche Neuerungen nicht zu verzeichnen. Der Pressprocess ist derselbe geblieben, nur wendet man fast ausschliesslich mit Dampf abgeblasenes Oel beim Pressen an. Versuche, das dem Filterschuppen anhaftende Oel auf andere Weise als durch den üblichen Pressprocess zu entfernen, sind bislang ohne Erfolg geblieben. Das Ausschwitzverfahren hat sich in der Industrie nicht einbürgern können. Als Ersatz der Blutlaugensalzrückstände und der verschiedenen Kohlenpulver als Entfärbungsmittel wird in zwei Fabriken fein gemahlener Thon angewendet, und zwar mit gutem Erfolge. Alle anderen Entfärbungsmittel haben sich hier nicht bewährt. Zum Trennen des Paraffins vom Entfärbungspulver verwendet man jetzt mit Vortheil heizbare Filterpressen.

Bestimmung des Vergasungswerthes von Mineralölen. F. Helfers (Z. angew. 1896, 650) empfiehlt den von Wernecke construirten Laboratoriums-Vergasungs-Apparat [1]), der schon bei Vergasung von 40 g Oel sichere Zahlen gibt. Der Apparat besteht aus einem Ofen *a* (Fig. 9, S. 56), welcher auf Füssen mit Stellschrauben ruht und dessen genau lothrechte Stellung das angebrachte kleine Loth *b* anzeigt. Die Ofenwandung, innen mit Asbest bekleidet, enthält ausser dem oberen Löcherkranz *c* zwei Durchbrechungen, von denen die untere zum Anzünden der Gasflamme dient, während die obere, mit Glimmerscheibe geschlossene ein Beobachten der Retorte gestattet; durch die am unteren Ende des Ofenmantels befindliche Lehre wird der Bunsenbrenner *d* centrisch eingeführt. Ueber den Ofen hinaus ragt der Retortenkopf *e*, welcher mit zwei seitlichen Stutzen versehen, das Gasabzugsrohr *f* und die Füllvorrichtung, deren Dichtung durch Ueberwurfmuttern geschieht, trägt. Die Füllvorrichtung führt in das Innere der Retorte *g* bis dicht über eine Vertheilungsglocke. Ihre Einzeltheile sind folgende. Auf einem scheibenförmigen Fusse ist ein U-Rohr *h* befestigt, dessen einer

1) Zu beziehen von Franz Hugershoff, Leipzig.

Schenkel einen kleinen Glascylinder *i* trägt, während der andere Schenkel sich an das in die Retorte führende Rohr *k* anschliesst. Dieses in die Retorte mündende Rohr ist als Ventil ausgebildet, indem an dem äusseren Ende ein Stopfbüchsenverschluss angebracht ist, durch welchen eine

Fig. 9.



Nadel bis zum entgegengesetzten, mit einem Barte versehenen Rohrende läuft. — Auf diese Weise wird: 1. ein Nachtropfen in die Retorte vermieden, 2. ein genaues Zurückwiegen des unverbrauchten Oeles durchführbar, 3. ein Beobachten des Druckes in der Retorte ermöglicht. — Im Innern der Retorte hängt das Gasentbindungsrohr *l*, über welches die

Vertheilungsglocke *m* gehoben ist. Letztere setzt sich auf einen Vorsprung der inneren Retortenwand auf. Das in die Rille genannter Glocke tropfende Oel wird also gleichmässig nach der Retortenwandung geführt, an welcher es herabfliessend vergast. Um Verstopfungen zu vermeiden, oder eingetretene Verstopfungen zu beseitigen, ohne den Versuch abbrechen zu müssen, ist der Retortendeckel mit Stopfbüchse, durch welche eine Stange *n* mit Schaber führt, versehen. — Die in der Retorte gebildeten Gase und Theerdämpfe verlassen letztere durch den seitlichen Stutzen und treten in die Vorlage *o*. Die Vorlage bildet ein mit einem seitlichen Stutzen zum Eintritt der Gase versehenes cylindrisches Gefäss, an dessen conischem Boden ein Ablasshahn *p* angebracht ist. Der Haupttheil des Theerabscheiders o_1 ist, behufs Condensation, mit einem gewellten Drahtgazekern ausgefüllt und enthält im Deckel das Gasabzugsrohr *q*. Ferner kann man die Condensation noch zweckmässig durch mit Glaswolle lose angefüllte Kugelröhren *r* vergrössern. Das Gas tritt von der Condensation nach dem Gassammelbehälter mit schwimmender Glocke. Der Gasometer wird mit einer Experimentirgasuhr verbunden und das erhaltene Gas dann in der üblichen Weise photometrirt. — Zunächst füllt man einen Hoffmann'schen Tropftrichter mit drehbarem Glasstabe *s*, wie er speciell für die Anthracen-Analyse verwendet wird, mit dem zu untersuchenden Oele und wiegt Tropftrichter + Füllvorrichtung, ferner die Retorte einerseits und Vorlage nebst Condensation andererseits. Nachdem man dann den Tropftrichter über dem Glascylinder der Füllvorrichtung in die dazu bestimmte Schelle eingeschoben hat, beginnt man die Retorte zu beheizen, indem man die Flamme so gross einstellt, dass die Flammenspitzen etwas durch den oberen Löcherkranz des Ofens hindurchzüngeln. Sobald die Retorte, durch das obere Schauloch gesehen, hellrothglühend erscheint, öffnet man das Zuflussventil, indem man die darin befindliche Nadel, soweit angängig, zurückschraubt, vollständig. Hierauf dreht man den Glasstab des Tropftrichters soweit, dass das Oel langsam zu tropfen beginnt. In der Zeit, in welcher der Glascylinder sich bis zur Nullmarke füllt, hat man die Tropfenzahl pro Minute zu ermitteln. — Um beurtheilen zu können, ob die Vergasung vollkommen oder normal ist, hat man die Farbe des Gases und des Gastheers im Theerabscheider zu beobachten. Hat das Gas eine braune Farbe und ist der Theer dunkel, so ist die Vergasung eine normale; ist die Farbe des Gases weiss und die des Theers hellbraun, so ist unvollkommen vergast. Der Oelzulauf ist dann zu stark. Ist dagegen die Farbe des Gases schwarzbraun und der Theer sehr dickflüssig, so muss mehr Oel zufliessen. Die Tropfenzahl pro Minute wird je nach Beschaffenheit des Oeles und Beheizung der Retorte zwischen 10 und 30 Tropfen schwanken. Um die für ein bekanntes Oel zweckentsprechende Tropfenzahl zu ermitteln, wird sich ein Vorversuch empfehlen. Während des Vergasungsprocesses sind Schwankungen in der Tropfenzahl und in der Beheizung natürlich möglichst zu vermeiden, da hierdurch die Ergebnisse unrichtig werden könnten. — Bei Beendigung

der Vergasung schliesst man den Tropftrichter und das Zuflussventil. Erst wenn eine Gasentwickelung nicht mehr zu erkennen ist, schliesst man den in der Zuleitung zum Gasometer befindlichen Hahn und löscht den Brenner aus. Hierauf lockert man die noch heissen Ueberwurfmuttern an den Retortenstutzen und stellt die Belastung der Glocke wieder wie beim Beginn der Vergasung her. Nachdem man dann das erzeugte Gas, behufs Abkühlung und Mischung, mehrere Stunden der Ruhe überlassen hat, liest man die Menge desselben an den Scalen bis auf Bruchtheile vom Liter ab und photometrirt. — Die verbrauchte Oelmenge ergibt sich aus der Abnahme des Gewichtes von Tropftrichter + Zuflussvorrichtung, während die Zunahme der Retorte die gebildete Koksmenge und die der Vorlage nebst Condensation die Gastheermenge angibt. Man rechnet dann die erhaltenen Zahlen auf 100 k Oel um. So lässt sich die Gasausbeute und dann die Lichtstärke des Gases durch Photometriren ganz genau bestimmen. Nur besteht noch die eine Schwierigkeit, aus diesen erhaltenen Zahlen den Lichtwerth zu berechnen. Die bis jetzt allein übliche Hirzel'sche Formel, nach der der Lichtwerth

$$= \frac{\text{Gasausbeute} \times \text{Lichtstärke} \times 1000}{35}$$

ist, wobei 35 den stündlichen Gasconsum von 35 *l* bedeutet, liefert nur dann übereinstimmende Zahlen, wenn stets annähernd dieselbe Gasausbeute erzielt ist. Wird aber unter verschiedenen Bedingungen vergast, so dass z. B. in einem Falle 50 cbm und in einem anderen 60 cbm Gas aus 100 k Oel erhalten werden, so gibt diese Formel im letzteren Falle eine bis zu 50 Proc. geringere Werthzahl an als im ersteren Falle, da die Lichtstärken in einem grösseren Maasse ab- bez. zunehmen, als es die Formel fordert. — Helfers ging von dem Gedanken aus, dass sich aus den verschiedenen erhaltenen Gasausbeuten und den dazu gehörigen Lichtstärken unter Zuhilfenahme irgend welcher Factoren für eine angenommene mittlere Ausbeute durch Rechnung stets die gleiche Lichtstärke für ein und dasselbe Oel ergeben würde, und ermittelte durch eine Reihe von Vergasungen ein und desselben Oeles, die bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenem Oelzufluss vorgenommen waren, folgendes Verhältniss, das durch eine grosse Anzahl Vergasungen der verschiedensten Oele bestätigt wurde.

Bei einem stündlichen Gasconsum von 35 *l* und Anwendung von V.-K. beim Photometriren verhält sich die Zu- bez. Abnahme der Lichtstärke (Z) zur Differenz zwischen der erhaltenen (A) und der angenommenen mittleren Gasausbeute (50 cbm) wie der Rückstand, Koks + Theer (C + T), zu 100 Gewichtstheilen Oel.

$$Z : (A - 50) = (C + T) : 100$$

$$\text{oder } Z = \frac{(A - 50)(C + T)}{100}.$$

Nennen wir nun die beim Photometriren beobachtete Lichtstärke L und die auf 50 cbm Ausbeute umgerechnete L_{50}, so ist

$$L_{50} = L + Z$$

$$= L + \frac{(A - 50)(C + T)}{100}.$$

Bei Benutzung einer Hefnerlampe lautet die Formel, da 1 V.-K. = 1,2 Hfl. ist.

$$L_{50} = L + \frac{(A - 50)(C + T)}{100} \cdot 1,2.$$

Leuchtgas.

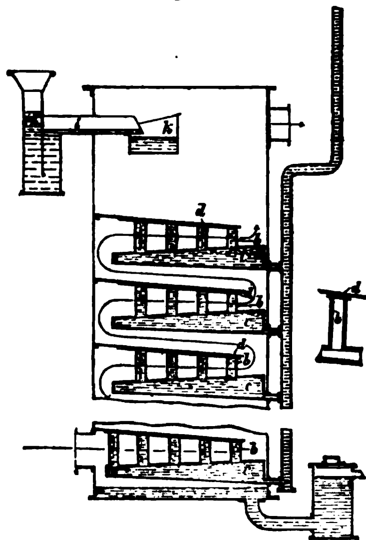
Retortenlademaschine von W. Arrol und W. Foulis (D. R. P. Nr. 84 147). — Zweiseitig geheizter Retortenofen von M. J. Joyce (D. R. P. Nr. 87 979).

Oefen mit geneigten Retorten bewähren sich in Kassel, Chemnitz und Dresden (J. Gasbel. 1896, 649). — Den Ofenbetrieb mit geneigten Retorten in Kassel beschreibt E. Merz (daselbst S. 493).

Erfahrungen mit Lade- und Ziehmaschinen auf der Gasanstalt in Charlottenburg berichtet E. Schimming (J. Gasbel. 1896, 509).

Gasreinigung. Nach R. Fleischhauer (D. R. P. Nr. 86 756) wird das Gas in einem geschlossenen Raume in innige Berührung mit einer grösseren Anzahl von porösen oder von nicht an sich porösen, aber mit porösem Deckel *d* (Fig. 10) abgeschlossenen Hohlkörpern *b* gebracht, welche mit Waschflüssigkeit gefüllt werden, die die Wandung oder die Deckel der Hohlkörper durchdringt und diese äusserlich benetzt. Dadurch werden die in dem Rohgas enthaltenen Unreinigkeiten, wie Theer, Ammoniak u. s. w., ausgeschieden. Der Apparat kann in Scrubbern, Gaswäschern und ähnlichen Vorrichtungen angebracht werden. Durch die Syphonrinne *i* wird dem Apparat Wasser zugeführt, welches durch den Vertheilungskasten *k* auf die ganze Breite des Scrubbers vertheilt wird, und somit sich etwa ansammelnde Theerbestandtheile noch besonders abspült.

Fig. 10.



Gaskühl- und -waschapparat von H. Breuer (D. R. P. Nr. 84 520) ist mit Wassertaschen versehen.

Ammoniakgewinnung aus Leuchtgas bespricht Knublauck (J. Gasbel. 1896, 753). Entgasungsversuche im Laboratorium ergaben folgende Stickstoffvertheilung:

	Stickstoff auf Kohle bezogen:			Vom Stickstoff in Proc.		
	Westfälische Kohlen I.	Westfälische Kohlen II.	Saarkohle	Westfälische Kohlen I.	Westfälische Kohlen II.	Saarkohle
Koks	0,4660	0,5260	0,7510	30,0	35,6	63,9
Gas	0,8560	0,6964	0,1896	55,0	47,1	16,1
Ammoniak	0,1850	0,2086	0,1874	11,9	14,1	15,9
Cyan	0,0268	0,0268	0,0480	1,8	1,8	4,1
Theer	0,0212	0,0212		1,3	1,4	
Kohle	1,550	1,4790	1,1760	100,0	100,0	100,0

Wichtig ist die Beseitigung des Ammoniaks im Gaswäscher, da sonst im Reiniger statt Ferrocyan Rhodan gebildet wird. — Kölner Leuchtgas enthält 0,15 Vol. Proc. Cyanwasserstoff.

Gaswasserverwerthung. Nach Tieftrunk (J. Gasbel. 1896, 345) betragen die Fabrikations-Unkosten für 1 k Ammoniak im:

	Schwefelsauren Ammoniak Pf.	Concentrirten Ammoniakwasser Pf.	Völlig reinen Salmiakgeist Pf.
1. Kühlwasser	—	1	1
2. Dampf	4	4	4
3. Kalk	2	2	7
4. Löhne	7	7	10
5. Schwefelsäure	20	—	—
6. Allgemeine Unkosten	1	1	4
	34	15	26

Da die gegenwärtigen Marktpreise derart sind, dass für die in Rede stehenden Producte für 1 k Ammoniak bezahlt wird:

1. im schwefelsauren Ammoniak . . . = 76 Pf.
2. im concentrirten Ammoniakwasser . = 68 „
3. im völlig reinen Salmiakgeist . . . = 96 „

so ist die Herstellung von reinem Salmiakgeist am vortheilhaftesten.

Zur Regenerirung der Reinigungsmassen empfiehlt H. Tormin (J. Gasbel. 1896, 650) durch die Reiniger Luft hindurchzusaugen.

Wiederbelebung der Reinigungsmasse. Nach W. Leybold (J. Gasbel. 1896, 500) verfolgt man die Regeneration durch Uebergiessen einer Probe mit Salzsäure und Messen des entwickelten Schwefelwasserstoffes. Aus einem Kasten wurde eine bereits mehrmals gebrauchte Masse vormittags als ausgebraucht entleert, auf einen Haufen geschüttet und nach eingetretener Erwärmung ausgebreitet; am nächsten Tag wurde dieselbe zweimal umgeschaufelt, am folgenden Tage ebenfalls

zweimal, und die Regeneration zeigte sich nach den Proben nun beendet. Die erhaltenen Zahlen sind folgende:

Unten entnommene Proben.

	1. Tag	2. Tag	3. Tag	4. Tag
Anzahl des Umschaufelns .	Ausbreiten	2mal	2mal	—
100 g Masse entwickeln ccm Schwefelwasserstoff . . .	974,4	162,5	14,0	0
Proc. Regeneration	—	83,3	97,5	100

Die von der Oberfläche entnommenen Proben gaben, wie folgt, rasch Null, also vollständige Umsetzung.

100 g Masse entwickeln ccm Schwefelwasserstoff . . .	—	0	0	0

Kohlengas in Nottingham hatte nach F. Clowes (Gasw. 24, 825) folgende Zusammensetzung:

Schwere Kohlenwasserstoffe	5,3 Proc.
Methan	34,2
Wasserstoff	48,2
Kohlenoxyd	6,6
Stickstoff	5,5
Sauerstoff	0,2

Wassergas:

Wasserstoff	49,6 Proc.
Kohlenoxyd	40,8
Kohlensäure	2,6
Stickstoff	7,0

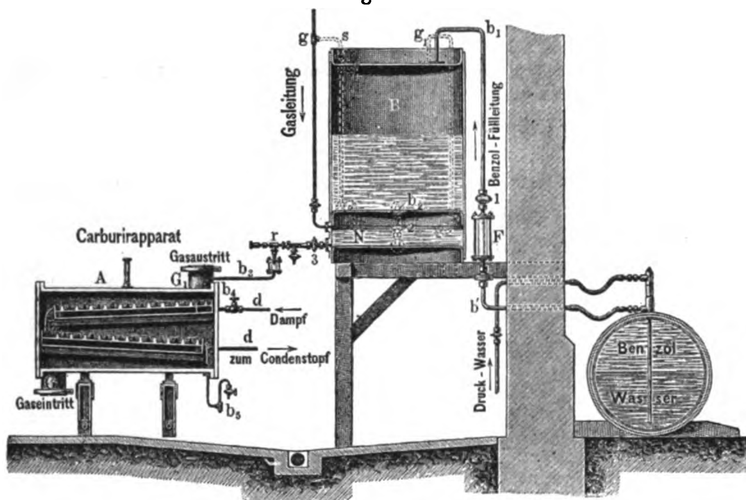
(Vgl. J. 1887, 161 u. 176.)

Anreichern von Gas. Nach Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 83585) fliesst Benzol über schräge, durch Dampfrohre gewärmte Wellbleche.

Nachtsheim (Gastechn. 1896, 76) empfiehlt diese Vorrichtung. Dieselbe besteht aus dem eigentlichen Carburirapparat *A* (Fig. 11), aus einem Vorrathsbehälter *B* nebst Füllvorrichtung und Inhaltszeiger, aus der Regelungsvorrichtung und den nöthigen Verbindungsleitungen. Der eigentliche Verdunstungsapparat *A* besteht aus einem rechteckigen gusseisernen Kasten mit abnehmbaren Deckeln, in welchen eigens geformte Rippenheizkörper eingelegt sind, welche mit Benzol berieselt werden. Die Rippen sind mit einem Tuche überzogen, welches sich vollsaugt und das Benzol über die Verdunstungsflächen gleichmässig vertheilt. Der Gaseintritt findet bei *G* statt, wobei das Gas stets dem Benzol entgegenströmt, so dass eine innige Berührung beider stattfindet. Das angereicherte Gas strömt bei G_1 aus, um alsdann auf möglichst kurzem Wege das Hauptrohr wieder zu erreichen und sich mit dem übrigen uncarburirten Gase zu mischen. Der Benzolzulauf findet bei b_4 statt. b_3 ist ein Probirhahn, mittels dessen man sich zu überzeugen hat, ob nicht etwa unabsorbirtes Benzol austritt. Um die Verdunstungstemperatur steigern zu können und um den durch die Verdunstung selbst verursachten Wärmeverbrauch zu ersetzen, wird in die Rippen-

heizkörper Dampf geleitet. Der Dampf tritt bei *d* ein und verlässt den Apparat bei d_1. — Der Vorrathsbehälter *B* fasst 500 k Benzol, so dass er je nach der Grösse des Carburirapparates für einen Bedarf von einem oder mehreren Tagen ausreicht. Dieser Behälter erfüllt ausserdem den

Fig. 11.



Zweck, die Zuströmung des Benzols zu dem Carburirapparate stets unter gleichem Drucke vor sich gehen zu lassen, damit der Zulauf, wenn er einmal für einen bestimmten Bedarf eingestellt ist, auch stets in gleicher Weise fortdauert. Zu diesem Zwecke ist eine Vorrichtung angebracht, durch welche der Flüssigkeitsspiegel *N* des ausfliessenden Benzols stets in gleicher Höhe gehalten wird. *B* ist ein vollkommen geschlossenes Gefäss mit doppeltem Boden. Die Verdrängung des Benzols beim Auslaufen findet durch Gas statt, welches durch das Rohr *g* in den unteren Raum eintritt. Durch die Verdrängung mittels Gas ist die nöthige Feuersicherheit erreicht, da der ganze Benzollauf nur in abgeschlossenen Gefässen vor sich geht und das Benzol nirgends mit Luft in Berührung kommt, also die Bildung von explosiven Gemischen ausgeschlossen ist. Oeffnet man nun den Hahn 3, so fliesst Benzol aus dem unteren Gefässe aus. Ehe aber noch der Flüssigkeitsspiegel *N* sinken kann, tritt Gas durch das Verbindungsrohr g_1 in den Vorrathsbehälter *B* und bewirkt, dass so viel Benzol durch das Rohr b_2 bei geöffnetem Hahn 2 nachfliesst, bis der steigende Flüssigkeitsspiegel *N* das Verbindungsrohr g_1 wieder absperrt. Der am Behälter *B* angebrachte Anzeiger gibt den Inhalt des Behälters nach Kilo Benzol vom spec. Gew. 0,88 an, so dass hieran der wirkliche Verbrauch an Benzol jederzeit genau abzulesen ist. Die Regelung des Apparates beschränkt sich lediglich auf die Einstellung des Regulirventiles *r*.

Carburirung mit Rohbenzol bewährt sich nach M. v. Gässler (J. Gasbel. 1896, 233) in der Gasanstalt Hanau. Im Januar 1895 ergab sich z. B.:

A. Mit Carburation. Es ist gebraucht worden:	B. Ohne Carburation. Es wäre gebraucht worden:

I. Rohmaterial.

Entgast wurden:		Zu vergasen wären gewesen:	
697 740 k Saarkohlen für 1000 k 17,00 Mk.	= 11 861,58 Mk.	558 912 k Saarkohlen für 1000 k 17,00 Mk.	= 9 489,26 Mk.
Zugesetzt wurden:		69 774 „ Engl. Kohlen „ 1000 „ 42,80 „	= 2 986,33 „
4114 k Benzol für 100 k 38,00 Mk.	= 1 563,32 „	69 774 „ Böhm. „ „ 1000 „ 23,20 „	= 1 618,76 „
	13 424,90 Mk.		14 094,35 Mk.

Demnach Ersparniss: 669,45 Mk.

II. Koks-Ergebniss.

Es ergaben:		Statt dessen hätte man erhalten:	
697 740 k Saarkohlen zu 64 Proc.	= 446 554 k	aus 558 912 k Saarkohlen 64 Proc.	= 357 243 k
		„ 69 774 „ Engl. Kohlen 50 „	= 34 887 „
		„ 69 774 „ Böhm. „ 25 „	= 17 444 „
	446 554 k		409 574 k
für 10 000 k 145,00 Mk. = 6475,03 Mk.		für 10 000 k 145,00 Mk. = 5938,82 Mk.	

Demnach Mehrgewinn: 536,21 Mk.

Bei 260facher Verdampfung wurden aus den 4114 k Benzol gewonnen an Gas 1069 cbm à 12 Pf. = 128,28 Mk.

I. Rohmaterial	669,45 Mk.
II. Koks	536,21 „
III. Benzolgas	128,28 „
Summe	1333,94 Mk.

Erzeugt wurden: 197 800 cbm Gas.

Benzolanreicherung des Gases ist nach W. Irwin (J. Gaslight. 66, 141) besonders zu empfehlen.

Gasgewinnung aus Kohlenwasserstoffen. Nach P. Dvorkovitz (D. R. P. Nr. 88122) wird Erdöl oder Theeröle über Heizflächen geführt, welche, mit einer Temperatur von höchstens 300° beginnend, allmählich immer heisser werden, so dass die niedrig siedenden Bestandtheile bei niedrigeren, die höher siedenden bei höheren Temperaturen verdampfen und zur Vergasung gelangen. Nachdem der Flüssigkeitsstrom infolge vollständiger Verdampfung versiegt ist, werden die Dämpfe an Flächen von bis zu ungefähr 1000° steigender Temperatur entlang geführt, wobei nicht nur ihre Vergasung die mögliche Vollständigkeit erreicht, sondern auch die Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe in grossem Umfange erfolgt.

Acetylenverdünnung. Wenn man Acetylen bei gewöhnlichem Druck verbrennt, so erhält man eine rothe russende Flamme. Um die Berührungsflächen zwischen Verbrennungsluft und dem zu verbrennenden Acetylen zu vergrössern, soll nun nach L. M. Bullier (D. R. P. Nr. 85759) das brennbare Gas mit Stickstoff oder einem anderen inerten, weder selbst brennbaren noch die Verbrennung unterhaltenden Gase verdünnt werden, und alsdann dieses verdünnte Gas in den gebräuchlichen Brennern und Leuchtapparaten zur Verbrennung gelangen. (Vgl. S. 83.)

Zur gleichmässigen Entwickelung von Acetylengas aus Calciumcarbid empfiehlt H. Schneider (D. R. P. Nr. 87386) Salzlösungen, um das Acetylen so langsam und regelmässig zur Entwickelung zu bringen, dass es in tragbaren Lampen unter Erzeugung eines praktisch gleichmässigen Lichtes gebrannt werden kann. — Ventil für Acetylenentwickler von W. Didam (D. R. P. Nr. 87936). — Acetylengaserzeuger von G. Voigt (D. R. P. Nr. 88438).

Acetylen ist nach N. Grehant (C. r. 121, 564) viel weniger giftig, als Leuchtgas mit 7 Proc. Kohlenoxyd.

Trocknen und Carburiren von Leuchtgas geschieht nach L. Willson (Amer. P. 542320) mit Calciumcarbid nach $CaC_2 + 2H_2O = H_2CaO_2 + C_2H_2$. Der Acetylengehalt des Gases wird dann von der Feuchtigkeit bez. der Temperatur des Gases abhängen.

Hexan aus Rohgasolin wird nach F. Haber und H. Samoylowicz (J. Gasbel. 1896, 435) beim Erhitzen auf 518° nicht zersetzt. Bei 600 bis 800° bilden sich Olefine und Paraffine; das erhaltene Gas hatte z. B. folgende Zusammensetzung:

	Versuch bei 606°.		Versuch bei 750°.	
C_nH_{2n} . . .	50,1	Proc.	51,4	Proc.
C_nH_{2n+2} .	37,2 (42,74)	„	34,1 (37,9)	„
H	10,6	„	13,1	„
CO	0,0	„	0,6	„
CO_2	0,46	„	0,23	„
N	1,64	„	1,8	„

Beleuchtung.

Lichteinheit. Auf dem vom 4. bis 9. August 1896 in Genf stattgefundenen Internationalen Elektrotechniker-Congress hat v. Hefner-Alteneck (Elektrot. 1896, 531) namens einer Commission des Congresses folgende Vorschläge gemacht: 1. Die internationalen photometrischen Grössen basiren auf der Lichtstärke eines leuchtenden Punktes und sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Grösse	Name	Symbol
Kerze	Lichtstärke	J
Lumen	Lichtstrom	$\Phi = J\omega$
Lux	Belichtung	$E = \frac{\Phi}{S}$
Kerzen für 1 qcm . .	Erhellung	$e = \frac{J}{S}$
Lumenstunde	Lichtleistung	$Q = \Phi T$

Dabei bedeutet ω einen körperlichen Winkel, S eine Fläche, die in der Formel für Belichtung in Quadratmeter, in jener für Erhellung in Quadratcentimeter einzusetzen ist; T ist die Zeit in Stunden. — 2. Die Einheit des Lichtes ist die Kerze. — 3. Vorläufig kann die Kerze mit einer für die Bedürfnisse der Industrie ausreichenden Annäherung durch die horizontale Lichtstärke der Hefnerlampe dargestellt werden, wobei den nöthigen Correctionen Rechnung zu tragen ist. — Nach einem Vorschlage von Mascart nahm der Congress für die Kerze den Ausdruck „Bougie décimale“ an, welcher bekanntlich auf der Violle'schen Platineinheit beruht. Die deutschen Congressmitglieder machten ohne Erfolg darauf aufmerksam, dass die Violle'sche Einheit in ihrer wirklichen Grösse selbst heute, 13 Jahre nach ihrer Schaffung, noch unbekannt sei und die Physikalisch-Technische Reichsanstalt trotz der sorgfältigsten Ausführung der Versuche bei derselben Abweichungen bis zu 25 Proc. fand. Trotzdem wurde die Bougie décimale, d. h. der zwanzigste Theil der Violle'schen Platinlichteinheit, als theoretische Einheit angenommen, während zu industriellen Zwecken die Hefnerlampe benutzt werden soll unter Berücksichtigung des Verhältnisses ihrer Helligkeit zur Platineinheit. Da man letztere nur sehr ungenau kennt, so schwebt dieser Beschluss, dem die deutschen Congressmitglieder ihre Zustimmung mit Recht versagten, in der Luft.

Die engl. Incorporated Institution of Gas Engineers (Transactions, London 1896, 52) hat folgende Beschlüsse gefasst: 1. Einheit des Lichtes bleibt die bisherige Parliamentary Standard-Candle. — 2. Methven's Untersuchungen über den Einfluss des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft auf die Helligkeit der Kerzen machen eine entsprechende Correction erforderlich. — 3. Die Benutzung von mit Pentan carburirter Luft zur Herstellung von Zwischen-Lichtquellen ist sehr zu empfehlen. — 4. Als solche dient am besten ein durch einen Schirm auf 10 Kerzen abgeblendeter Pentan-Argandbrenner. (Vgl. J. Gasbel. 1896, 682.)

Photometer nach Lummer und Brodhun ist von H. Krüss (J. Gasbel. 1896, *265) mit Gradbogen zur Messung der Lichtausstrahlung unter verschiedenen Winkeln versehen. — Flackerphotometer von O. N. Rood bespricht derselbe (das. S. 393).

Lichtemission und Lichteinheit. Versuche von W. Wien und O. Lummer (Ann. Phys. 56, 451) mit der Violle'schen Platinlichteinheit und mit der Siemens'schen Abänderung derselben hatten gezeigt, dass weder der Schmelz- noch der Erstarrungspunkt des Platins ohne besondere Bestimmung der Nebenumstände als Fixpunkte brauchbar seien. Es wurde deshalb von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt eine Methode aufgestellt, bei welcher die Lichtausstrahlung eines glühenden absolut reinen Platinbleches von stets derselben Temperatur der strahlenden Oberfläche als Norm galt. Dieses Verfahren wurde von Lummer und Kurlbaum (Verh. phys. Ges. Berlin, 14. Juni 1895) ausgearbeitet. Als Lichteinheit dient hier 1 qc glühenden Platinbleches von einer bestimmten Temperatur. Das Platinblech ist ungefähr 25 mm breit, 60 mm lang und 0,015 mm dick, es wird durch eine Accumulatorenbatterie ins Glühen versetzt und von seiner ganzen Oberfläche durch ein davor gesetztes Diaphragma von 1 qc Oeffnung nur in dieser Ausdehnung benutzt. Eine doppelwandige mit Kühlwasserspülung versehene Metallglocke mit entsprechender Oeffnung für das Diaphragma bedeckt diesen Glühapparat, um die Strömungen der Luft abzuhalten, welche ein gleichmässiges Glühen des Platinbleches vollständig verhindern würden. Es zeigt sich, dass bei chemisch nicht ganz reinen Blechen durch das Glühen die Verunreinigungen herausverdampfen und dadurch die Oberfläche nicht vollkommen glatt bleibt, so dass Abweichungen von 2 bis 3 Proc. vorkamen, während bei chemisch reinen Blechen dieselben immer unterhalb eines Proc. blieben.

Kerzenbeleuchtung. Selbstthätig sinkender Windschutz für Kerzen von F. A. Hoppe (D. R. P. Nr. 87 365). — Kerzenhalter von E. P. Lehmann (D. R. P. Nr. 84 377).

Erdöllampen von O. Wollenberg (D. R. P. Nr. 85 624), — B. E. Heine (D. R. P. Nr. 85 623), — E. Galtier (D. R. P. Nr. 84 395), — E. Häckel (D. R. P. Nr. 84 135), — M. Zistl (D. R. P. Nr. 84 769), — Kindermann & Cp. (D. R. P. Nr. 84 226), — Eckel & Glinicke (D. R. P. Nr. 86 965), — J. St. Roblin (D. R. P. Nr. 86 504), — J. Schwiebert (D. R. P. Nr. 83 281), — P. Lucas (D. R. P. Nr. 83 315 und 83 328), — M. B. Engel (D. R. P. Nr. 88 081), — Stübgen & Cp. (D. R. P. Nr. 88 573), — E. Cording (D. R. P. Nr. 88 574).

Löschvorrichtungen für Erdölbrenner von Kray & Cp. (D. R. P. Nr. 86 936), — M. Oettinger (D. R. P. Nr. 85 625), — Catterson (D. R. P. Nr. 83 297), — Wild & Wessel (D. R. P. Nr. 83 303).

Erdölregenerativlampe von J. Schülke (D. R. P. Nr. 83 899 und 84 770) ist wenig einfach.

Grubensicherheitslampe von P. Wolf (D. R. P. Nr. 84285), — S. Lapaiowker (D. R. P. Nr. 86873), — D. Brauckmann (D. R. P. Nr. 86482 und 88430), — A. François (D. R. P. Nr. 88572), — W. Kern (D. R. P. Nr. 83910).

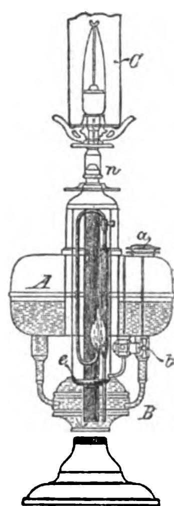
Oeldampfbrenner von A. Huff (D. R. P. Nr. 87415), — S. Turner (D. R. P. Nr. 85905), — F. Tyers (D. R. P. Nr. 84134), — A. Felsz (D. R. P. Nr. 88530), — Hantz (D. R. P. Nr. 87965). — Zugglas für Oelgaslampen von A. Z. Germains (D. R. P. Nr. 88388).

Vergasungsvorrichtung an Spiritusglühlampen von F. Schuchardt (D. R. P. Nr. 88598) ist beachtenswerth. Nach den im Laboratorium des Vereins der Spiritusfabrikanten von M. Hayduck (Z. Spirit. 1896, 80 und 128) mit verschiedenen Lampen ausgeführten Versuchen betrug der stündliche Verbrauch an Spiritus:

Lampe	Lichtstärke Kerzen	Spiritusverbrauch		Spiritus für 100 Kerzen
Martini & Pledath	31	111 cc	(85 Proc.)	360
Neue Gasglühlichtgesellschaft	34	127	(85 „)	374
Deutsche Gasglühlichtgesellschaft	36	117	(85 „)	325
	43	117	(85 „)	272
Helios	42	112	(85 „)	266
	53	103	(96 „)	194
F. Schuchardt	41	105	(94 „)	256
	38	97	(90 „)	255

F. Fischer (Z. angew. 1896, 433 u. 662) hatte im vorigen Winter Gelegenheit, Versuche mit einer Lampe der Neuen Gasglühlichtgesellschaft zu machen. Der Spiritus wird durch Dochte gehoben und dann durch eine Heizflamme verdunstet; über der Flamme hängt ein gewöhnlicher Glühstrumpf [1]). Die Art der Zündung und der Spiritusverbrauch veranlassten aber baldigen Abbruch der Versuche. — Seit einigen Monaten besitzt Verf. eine Lampe von F. Schuchardt in Berlin, welche sich wesentlich dadurch von den anderen Lampen unterscheidet, dass sie keinen Docht hat. Wie Fig. 12 andeutet, fliesst der durch Verschraubung *a* in den ringförmigen Behälter *A* gefüllte Spiritus durch zwei Rohre in den Behälter *B* und steigt von hier in dem mittleren Rohre auf. Soll die Lampe entzündet werden, so lässt man durch Hahn *b* eine kleine, bestimmte Menge Spiritus in die Schale *e* fliessen und entzündet diesen. — Dadurch wird die darüber befindliche Wärmeflamme entzündet, welche den Spiritus im Mittelrohr verdampft. Der aufsteigende Dampf tritt bei *n* in einen kleinen Bunsenbrenner, über welchem der Glühstrumpf *C* aufgehängt ist. — Die Lampe gibt ein angenehmes schönes Licht bei Ver-

Fig. 12.



1) Vgl. Dingl. 110, 397; 111, 234.

wendung von 93proc. Spiritus; besser noch ist 95proc. Spiritus, während Spiritus unter 90 Proc. nicht mehr brauchbar ist. Von 93proc. Spiritus brauchte die Lampe im Durchschnitt stündlich 97 cc und gab mit neuem Glühstrumpf 42 Kerzen, nach etwa 60 Stunden nur noch 36 Kerzen. Letztere sind bei der folgenden Zusammenstellung als praktischer Durchschnitt bei längerer Verwendung angenommen. Wird 1 *l* denaturirter Spiritus zu 32 Pf. berechnet[1]), ferner 1 k Stearinkerzen zu 150 Pf., Erdöl zu 22 Pf., Kaiseröl zu 42 Pf., 1 cbm Leuchtgas zu 16 Pf. (Göttinger Preise), Ersatzkosten für Glühstrümpfe für 100 Kerzenstunden mit 0,5 Pf., so ergibt sich unter Berücksichtigung früherer Versuche (J. 1891, 64) und der Versuche von Rubner (J. 1895, 76) folgende Zusammenstellung:

	Lampenstunde		Berechnet auf 100 Kerzenstunden							Strahlende Wärme für 8 Kerzen in 1 Minute auf 1 qd in 37,5 cm Abstand
	Lichtstärke	Kosten	Verbrauch	Kosten	CO_2-Entwickelung	H_2O-Entwickelung	Wärme-Entwickelung	Strahlende Wärme	Leucht. Strahlung in Proc. der Ges.-Energie	
					k	k	w	w		cal.
Kerzen: Stearin	1	1,3	920 g	130	1,18	1,04	8100	—	—	8,7
Kerzen: Paraffin	1	1,2	770 g	120	1,22	0,99	7980	1080	0,45	8,2
Erdöl: Flachbrenner	4	0,6	600 g	13,2	0,95	0,80	6240	—	—	10,8
Erdöl: Rundbrenner	25	1,9	330 g	7,3[2])	0,53	0,44	3432	1080	—	10,6
Spiritusglühlicht	36	3,3	270 cc (220 g)	(8,6) 9,1	0,38	0,25	1247	—	—	(1,2)
Leuchtgas: Schnittbrenner	12	2,9	1,6 cbm	25,6	0,91	1,71	8480	820	0,35	6,2
Leuchtgas: Argandbrenner	25	4,8	1,2	19,2	0,68	1,28	6360	700	—	6,1
Leuchtgas: Glühlicht	46	2,2	0,25	(4) 4,5	0,12	0,21	1060	140	0,75.	1,0
Elektrisches Glühlicht	15	4,1	—	27,3	0	0	400	250	7,14	2,2

Nach der Formel



$$C_2H_6O + 3O_2 = 2CO_2 + 3H_2O$$

gibt 1 k Alkohol 1,91 k Kohlensäure und 1,17 k Wasser 1 k 90proc. Spiritus, somit 1,72 k Kohlensäure und 1,15 k Wasser. Nach Berthelot

1) Auf 100 *l* r. Alkohol werden 16,10 Mk. Maischraumsteuer bei der Denaturirung rückvergütet; hiervon sind in Abzug zu bringen die Kosten für das Denaturirungsmittel mit 2 bis 2,50 Mk. für 1 hl reinen Alkohols, so dass also 1 hl 100proc. denaturirten Spiritus um etwa 13,50 Mk. unter Börsennotiz geliefert werden kann, d. h. bei einem Berliner Preise von

	32 Mk.	36 Mk.	40 Mk.
kostet 1 hl 100proc. Brennspiritus	18,50 Mk.	22,50 Mk.	26,50 Mk.
also 1 *l* 90proc. Brennspiritus . .	16,65 Pf.	20,2 Pf.	23,8 Pf.
oder 1 *l* 85proc. Brennspiritus .	15,7 „	19,13 „	22,53 „

2) 13,9 bei Kaiseröl.

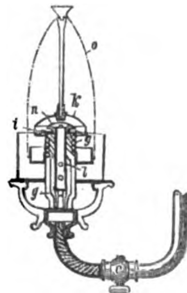
und Matignon hat Alkohol einen Brennwerth von 7068 w, 1 k 90proc. Spiritus somit 6361 w oder bezogen auf Wasserdampf gewöhnlicher Temperatur 5671 w. — Bei der strahlenden Wärme sind 8 Kerzen in 37,5 cm Abstand als gute Beleuchtung angenommen, welche 50 Meterkerzen gut entsprechen; die 1,2 cal sind für Spiritusglühlicht entsprechend der Gesammtwärme nach dem Gasglühlicht geschätzt. Darnach ist Gasglühlicht am billigsten; dann kommt gutes Erdöllicht und Spiritusglühlicht. Elektrisches Glühlicht ist am theuersten. — Am Schreibtisch ist die strahlende Wärme besonders lästig. Hierfür ist die Erdöllampe am schlechtesten; sie gibt heissen Kopf und erfordert Lampenschirme. Am günstigsten sind Gasglühlicht, dann Spiritusglühlicht und elektrisches Glühlicht. Von allen tragbaren Lampen ist das Spiritusglühlicht am besten für den Schreibtisch geeignet; wo man Leuchtgas haben kann, wird man Gasglühlicht vorziehen, da Spiritusglühlichtlampen sorgsamere Behandlung erfordern.

Patentirt wurden andere Vergasungslampen bez. Dampfbrenner für Glühlicht, von denen wohl die meisten für Spiritus berechnet sind. Nach G. Richter (D. R. P. Nr. 85 562) wird die zur Verdampfung des Brennstoffes erforderliche Wärme durch Leitung des Metalls der Vergaserretorte erhalten und der letzteren durch Flammen mitgetheilt, die an den Wandungen im Innern der Retorte durch eintretende Luft so unterhalten werden, dass dieselben mit dem flüssigen Brennstoff nicht in Berührung kommen.

Die Glühlichtlampe von O. Helfft (D. R. P. Nr. 88 360) ist derart eingerichtet, dass der Brennstoffbehälter über dem Reflector angeordnet bezw. der letztere als Brennstoffbehälter ausgebildet ist und die Saugdocht- und Gassammelrohre den oberen Theil des Lampencylinders umschliessen, so dass die Gase der Flamme die Vergasung ohne besondere Heizflamme zu unterhalten vermögen.

Glühlichtlampe. Nach A. Schmitz (D. R. P. Nr. 84 286) besitzt der Brennerkopf *k* (Fig. 13) untere Ausströmungsöffnungen *i*, welche derart angeordnet sind, dass die gebildete Flamme gleichzeitig den Glühkörper *o* und die als Vergaser dienenden Zuführungsrohre *g* für den flüssigen Brennstoff erhitzt. Ausserdem ist der Brenner mit einem centralen Luftzuführungsrohr *l* versehen, aus welchem die Luft unter einer Kappe *n* in den Brennerkopf eintritt und dadurch gezwungen wird, sich mit dem aus den Vergaserrohren *g* eintretenden Gas innig zu mischen.

Fig. 13.



Auf die Vergasungs- bez. Glühlichtlampen von S. Marcus (D. R. P. Nr. 87 611), — A. Ricks (D. R. P. Nr. 87 896), — Schuster & Baer (D. R. P. Nr. 88 080), — J. Mücke (D. R. P. Nr. 85 150), — A. Meyenberg (D. R. P. Nr. 88 529) sei verwiesen.

Löschvorrichtung für Spiritusglühlampen von A. Perlich (D. R. P. Nr. 87 097).

Gasbeleuchtung. Nach J. Schülke (D. R. P. Nr. 87 781) wird die Verbrennungsluft der Flamme in gegen einander gerichteten, im Brennerkörper oder Zugglase angebrachten Luftwegen bezw. Kanälen von gegenüberliegenden Seiten entgegengeleitet, um eine Ausbreitung der leuchtenden Flamme zu erzielen.

Regenerativ-Gaslampe von E. Grund (D. R. P. Nr. 84 832) und Lamp Manufacturing Comp. (D. R. P. Nr. 87 815).

Elektrische Gaszünder von W. N. Jaskey (D. R. P. Nr. 83 589), — M. Ulmer (D. R. P. Nr. 83 974), — O. v. Morstein (D. R. P. Nr. 80 276, 87 903 u. 88 271) und J. Jahnsson (D. R. P. Nr. 88 393), — E. G. Ruden (D. R. P. Nr. 87 978).

Gasglühlichtbrenner. Nach H. Kirchweger (D. R. P. Nr. 88 439) ist der Brenner mit einem schneckenförmigen Mischkanal versehen. — Nach Walther (D. R. P. Nr. 83 645) ist die Luftkammer verbreitert und zweitheilig gemacht, um dem abnehmbaren Obertheil des Brenners einen breiten Fuss zu geben und ersteren hinstellen zu können.

Nach Gesellschaft für stossfeste Glühlichtbrenner (D. R. P. Nr. 87 980) befinden sich im Innern des Brennerkopfes Federn, die einerseits den Glühkörper tragen, andererseits an der Wandung des Brennerkopfes befestigt sind.

Glühlichtbrenner. Nach F. Deimel (D. R. P. Nr. 86 399) ist die Oeffnung des blau brennenden Zündbrenners so auf den Glühkörper gerichtet, dass die Zündflamme nur einen Theil des Glühkörpers zum Erglühen bringt.

Mischvorrichtung. Nach E. Ernst (D. R. P. Nr. 87 937) sind in den Weg des Gas- und Luftgemenges zwei axial in einander gesteckte Spiralen *b d* (Fig. 14) eingeschaltet, welche in zu einander entgegengesetzten Richtungen gewunden sind, um die verschiedenen Schichten des Gemenges auf deren Wege gegen einander zu führen und dadurch eine gute Mischung zu erzielen.

Fig. 14.

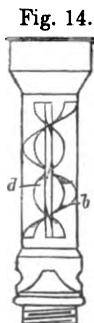
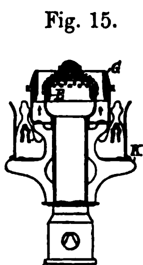


Fig. 15.

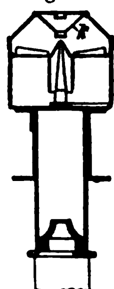


Gasglühlichtbrenner. Nach C. Sommerfeld (D. R. P. Nr. 86 670) ist der mit seitlichen Ausströmungsöffnungen versehene Brennerkopf *E* (Fig. 15) mit einem den Glühkörper führenden cylindrischen Stossringe *G* in der Weise verbunden, dass die heisseste Zone der Flamme vertical über dem Schlitze zwischen *E* und *G* liegt.

Brenner für Gasglühlicht von C. Seel (D. R. P. Nr. 83 636) besteht aus einem Bunsenbrenner mit darüber angeordnetem eigentlichen Brenner. Zwischen beiden ist ein im Gasgemisch arbeitendes Flügelrad angeordnet, welches, durch den Gas- und Luftstrom bewegt, ein inniges Mischen und Rotiren der Ströme und

dadurch gleichmässiges und regelmässiges Brennen der Flamme herbeiführt. Ein Kegel *k* (Fig. 16) unterhalb des oberen Brenners dient zum Nachauswärtsleiten des Gas- und Luftgemisches, zum Zweck, eine Verbreiterung der Brennflamme zu erzielen.

Fig. 16.



Cylinderträger für Glühlichtlampen von F. Deimel (D. R. P. Nr. 84 976). — Vorrichtung zum Brennen von Glühstrümpfen von Th. Hahn (D. R. P. Nr. 84 975).

Deckenlampe für Glühlicht von J. Pintsch (D. R. P. Nr. 80 270). — Vorrichtung zur Erleichterung des Abnehmens der Cylinder bei Glühlampen von G. Wouters (D. R. P. Nr. 87 612).

Entwickelungsgeschichte des Gasglühlichtes bespricht v. Knorre (Verh. Gewerbfl. Sitzb. 1896, 160).

Gasglühlichtleuchtmasse. Nach A. Kiesewalter (D. R. P. Nr. 87 999) wird eine Mischung von Baryum- und Magnesiumoxyd mit einem Zusatz von Antimon- oder Wismuthoxyd in feurigen Fluss gebracht und die gebildete Fritte zu weiterer Verwendung in Säure gelöst.

Herstellung von Glühkörpern für Gasglühlicht auf elektrolytischem Wege. Nach R. Langhans (D. R. P. Nr. 87 731) erfolgt die Herstellung von in sich zusammenhängenden und fest an ihrer Unterlage haftenden, aus den Oxyden der Erd- und Erdalkalimetalle bestehenden Ueberzügen in der Weise, dass man wässerige Lösungen der basischen Erd- oder Erdalkalisalze bei hoher Stromdichte elektrolysirt und den auf der stromleitenden Unterlage gebildeten Niederschlag der Hydroxyde auf der Elektrode trocknet und erhitzt. Die auf metallischer Unterlage erhaltenen Erdoxydhydratüberzüge sichert man beim Trocknen gegen Rissigwerden dadurch, dass man dieselben auf der Unterlage durch Eintauchen in wässerige Lösungen von organischen Säuren, wie Kohlensäure, Gerbsäure, Weinsäure, Oxalsäure und ähnliche, bezw. in wässerige Lösungen der Salze dieser Säuren in die betreffenden Salze überführt und dann diese durch Glühen in Oxyde verwandelt, oder dieselben unter Benutzung ihrer Unterlage als Anode in der wässerigen Lösung der genannten Säuren oder Salze durch Einwirkung eines Stromes von geringer Dichte in das entsprechende Salz umwandelt und dann dieses durch Erhitzen wieder in Oxyd überführt.

Auer's Glühlicht-Patente. Das Urtheil des Reichsgerichtes vom 14. Juli gelangt zu folgendem Schluss:

Resumirt man die bisherigen Ausführungen, so würde also dem Dr. Auer von Welsbach, jetzt der österreichischen Gasglühlicht-Actiengesellschaft in Wien, statt der Ansprüche 1 bis 3 des Patents 39 162, der Ansprüche 1 bis 6 des Zusatzpatents 41 945 und statt der Ansprüche 1 bis 3 des Zusatzpatents 74 745 patentirt bleiben:

Ein Gesammtverfahren zur Herstellung von Glühkörpern für Incandescenzgasbrenner, welches charakterisirt wird durch die nachfolgenden Stadien, die in

denselben verwendeten und bearbeiteten Stoffe und den Patentbeschreibungen entsprechenden molecularen Mischungen von Stoffen in den diesen Beschreibungen entsprechenden Verhältnisszahlen, welche nach Maassgabe dieser Entscheidungsgründe innerhalb gewisser Grenzen variabel sind. Das Gesammtverfahren verläuft so, dass

I. gebildet werden Nitrate, Sulfate oder äquivalente Verbindungen von
   1. Thoroxyd im Sinne der chemischen Erkenntniss und der chemischen Darstellungen vom Jahre 1886, insonderheit nach dem Stande der chemischen Wissenschaft vom 20. October 1886, dem Tage, an welchem der Erfinder zuerst einen Patentanspruch auf Thoroxyd angemeldet hat (Patentanspruch 3 des Zusatzpatents 41 945); oder
   2. von den unter Nr. 2 der Urtheilsformel bezeichneten Stoffen in molecularen Mischungen (abgeänderter Anspruch 3 des Hauptpatents); oder
   3. von den in der Urtheilsformel 6 bezeichneten Stoffen in molecularen Mischungen, oder von
   4. den in der Urtheilsformel 7 gedachten Stoffen in molecularen Mischungen.

Dabei bleibt dem Patentinhaber vorbehalten, abgesehen von den bereits in Nr. 2 der Urtheilsformel bezeichneten Zusätzen nach Maassgabe der Patentbeschreibungen zu geben einen Zusatz von
   a) Thoroxyd im obigen Sinn von 1886 zu den vorstehend unter 2 gedachten Mischungen; oder von
   b) Ceroxyd nach Maassgabe der Patentbeschreibung zu den vorstehend unter 1 aufgeführten Stoffen, oder den vorstehend unter 2 und a gedachten Mischungen zur Erzeugung constant gelben und intensiven Lichts;
   c) oder von der unter 7 der Urtheilsformel gedachten Mischung zu der unter 2 der Urtheilsformel gedachten Mischung, wie in den Patenten beschrieben;
   d) oder von der unter 7 der Urtheilsformel gedachten Mischung zu den vorstehend unter 3 a b gedachten Mischungen.

II. Die so gebildeten Salze werden nach Maassgabe der Patentbeschreibung des Hauptpatents, wobei indessen die 5 letzten Absätze der Patentbeschreibung unberücksichtigt bleiben, gelöst.

III. Diese Lösung der vorbezeichneten Stoffe und Mischungen wird den im Patentanspruch 3 des Hauptpatents näher bezeichneten Geweben imprägnirt und

IV. bis zur Umbildung der so gebildeten Mäntel zu Leuchtkörpern in der Glühhitze nach Maassgabe der Beschreibung des Hauptpatents vorgeschritten.

Nach Maassgabe des Patentgesetzes wird dem Patentinhaber der Schutz für die so hergestellten Glühkörper ertheilt, wie im Patentanspruch 3 des Zusatzpatents 41 945 ausdrücklich vorbehalten ist.

Lichtemission seltener Erden. Ch. E. St. John (Ann. Phys. 56, 433) brachte zur Hälfte mit dem Oxyd belegtes, zur Hälfte blankes Platin in einen Ofen mit einer Temperatur von 1100 bis 1200°; durch ein Loch konnten die Bleche beobachtet werden. Die Messungen wurden mit einem Spectrophotometer gemacht und über eine grössere Anzahl von Oxyden ausgedehnt. Es ergaben sich zunächst bei der Wellenlänge von $\lambda = 0{,}540$ die Helligkeiten:

Platin	1,000
Magnesiumoxyd	1,000
Didymoxyd	0,987
Zirkonoxyd	1,015
Lanthanoxyd	1,017
Erbiumoxyd	0,971
Eisenoxyd	1,015
Zinkoxyd	1,008

Die Körper zeigten also nahezu die gleiche Helligkeit, entsprechend dem von Kirchhoff ausgesprochenen Satze, nach welchem in einem geschlossenen von gleich temperirten Körpern begrenzten Raum ein von irgend einem Flächenstück in irgend eine Richtung ausgehendes Strahlenbündel, welches aus emittirten und reflectirten Strahlen zusammengesetzt ist, dieselbe Beschaffenheit zeigt, nämlich diejenige, als wenn das Strahlenbündel von einem schwarzen Körper ausginge. (J. Gasbel. 1896, 427.) Der hierdurch nachgewiesene Umstand, dass auch die untersuchten seltenen Erden sich ebenso verhalten, schliesst die bisher vielfach geäusserte Vermuthung, dass es sich bei dem Glühen dieser Erden im Auerbrenner nicht allein um eine Lichtausstrahlung in Folge der Temperatur allein handelt, sondern dass dabei noch eine gewisse bei der Bildung der Erden aufgespeicherte Energie wieder in Form von Strahlung abgegeben wird, vollständig aus; denn solche Luminiscenz hätte gerade bei der Art der Anstellung des Versuches zur Beobachtung gelangen müssen. — Um das Emissionsvermögen der zu untersuchenden Körper allein zu bestimmen, mussten die von den glühenden Wänden des Ofens kommenden, von den Platinblättchen reflectirten Strahlen ausgeschlossen werden. Dieses geschah dadurch, dass in den Ofen bis in die Nähe der Platinbleche ein heisses, aber nicht glühendes Porzellanrohr eingeschoben wurde. Dann kamen nur die von den glühenden Blechen direct ausgesandten Strahlen zur Geltung und es erschien das unbelegte Platinblech sehr dunkel im Vergleich zu dem mit Oxyd belegten. Sobald das eingeschobene Rohr die Temperatur des Ofens angenommen hatte, war natürlich der Unterschied wieder ausgeglichen. John erhielt bei einer Ofentemperatur von 1050° folgende Zahlen für die Helligkeiten bezogen auf die Helligkeit des glühenden Platins:

	Wellenlängen		
	0,643	0,568	0,515
Platin	1,00	1,00	1,00
Magnesiumoxyd	2,68	2,99	3,81
Zirkonoxyd	2,84	3,15	4,03
Lanthanoxyd	2,23	2,15	2,27
Erbiumoxyd	2,50	2,55	3,35
Zinkoxyd	2,44	2,65	3,04

Leider wurde das Thoriumoxyd, welches den Hauptbestandtheil der Gasglühlichtstrümpfe bildet, nicht untersucht. Jedoch ist anzunehmen, dass das allgemeine Ergebniss über das Leuchten der Metalloxyde auch auf die Thorerde Anwendung findet, dass also auch hier keine Luminiscenz statthat, sondern nur ein Glühen entsprechend der Temperatur des Bunsen-Brenners, welche nach den Untersuchungen von Mac Crae (Ann. Phys. 55, 97) im heissesten Theile der Flamme auf 1725° anzunehmen wäre. Die Annahme, dass die Abnahme der Leuchtkraft eines Glühstrumpfes von dem allmählichen Abklingen der Luminiscenz des Glühkörpers herrühren, ist also nicht mehr; John erklärt diese Intensitätsverminderung durch eine nach längerem Glühen eintretende Zu-

sammenschrumpfung des Glühkörpers, wodurch die strahlende Oberfläche desselben verringert wird.

Das Auer'sche Gasglühlicht bespricht Söhren (J. Gasbel. 1896, 545) mit besonderer Rücksicht auf die Strassenbeleuchtung. Hier mögen nur die Angaben über die Bezugsquellen der seltenen Erden folgen. Die hauptsächlichsten Mineralien sind:

Orthit, Allanit mit: 10 bis 20 Proc. Ceroxydul, 3 Proc. Yttererde, 10 Proc. Lanthan, etwas Erbium u. s. w.

Gadolinit mit: Yttererde, Lanthanoxyd, Ceroxydul, Erbinerde u. dgl.

Xenotim mit: 62 Proc. Yttererde, 11 Proc. Ceroxydul, 27 Proc. Phosphorsäure.

Euxenit mit: 31 Proc. Niobsäure, 18 Proc. Yttererde, 2 Proc. Ceroxydul u. s. w.; nach anderen Analysen ist der Gehalt an Niobsäure und Yttererde noch grösser.

Yttrotantalit mit: 19 Proc. Yttererde u. dgl.

Fergusonit, Tyrit mit: 48 Proc. Niobsäure, 46 Proc. Yttererde, 4 Proc. Ceroxydul.

Cerit mit: 13 Proc. Ceroxydul, 8 Proc. Lanthan und Didymoxydul.

Zirkon mit: 57 Proc. Zirkonsäure, Tantalsäure u. s. w.

Monazit mit: Ceroxydul und Lanthanoxyd u. s. w.

In mehreren der bisher genannten Mineralien ist in schwankenden und nicht allzu grossen Mengen auch Thoroxyd enthalten, wenn auch die älteren Analysen das nicht immer nachgewiesen haben. Vielleicht haben aber gerade der neuere Befund von Thoroxyd in diesen Mineralien oder die Wirkung des zunächst unerkannt vorhandenen Thoroxydes später dazu geführt, das Fluid des Gasglühlichtes in der Hauptsache aus Thoriumoxyd vermischt mit den Stoffen herzustellen, die schon früher für die Herstellung des Auerlichtes patentirt waren. Die bedeutendsten Fundorte liegen in Schweden, Norwegen, Sibirien, Amerika, Australien; aber an keinem Fundorte werden die angeführten Mineralien, jetzt etwa Monazit, Cerit, Zirkon ausgenommen, anders als ganz nebenher gefunden; ihr Preis ist daher ein hoher, und auf Grund dieser Spärlichkeit des Vorkommens glaubte man dem Auerlicht keine grosse Verbreitung prophezeien zu dürfen. Das war noch mehr der Fall als es galt, das Fluid aus den noch selteneren, thorhaltigen Mineralien zu gewinnen. Indessen, es zeigte sich auch hier wieder, dass Aussicht auf lohnenden Erwerb Schwierigkeiten der geschilderten Art zu überwinden weiss. — Das Thoroxyd wurde zunächst aus den Mineralien Thorit und Orangit gewonnen, die als eingesprengte kleinere Massen und als Krystalle in norwegischen Eruptivgesteinen vorkommen. Sie bestehen aus durchschnittlich 73 Proc. Thoroxyd, 17 Proc. Kieselsäure und 10 Proc. Wasser. Noch i. J. 1872 waren diese Mineralien so selten, dass die leistungsfähigsten Mineralienhandlungen Orangit und Thorit in kleinen Mengen zu 1000 M. das Kilogramm an Laboratorien anbieten durften. Als dann in Norwegen der Grubenbetrieb grosse Ausdehnung gewonnen, mehrten sich auch die Mineralfunde; doch schwankt auch heute noch der Preis für das Kilogramm Thorit-Orangit zwischen 250 und 350 M., und es dürfte bei dem raschen Absatz der gefundenen Mengen schwer sein,

heute 15 k Thorit-Orangit auf einmal in Norwegen aufzutreiben. Dieses führt die Verbraucher dazu, Thor auch aus anderen Mineralien zu gewinnen, wie der aus Norwegen und Sibirien stammende Aeschynit mit 15 Proc. ThO_2; dieser ist aber nicht minder selten und theuer wie Thorit. Dann kamen der Tscheffkinit mit geringem Gehalt an Thoroxyd, der aber für das Product einiger Fundorte bis zu 21 Proc. steigt, und die Mineralien wie: Gadolinit, Orthit, Xenotim und endlich der Monazit an die Reihe, also Mineralien, welche der Regel nach einen geringen Gehalt an Thoroxyd aufweisen. — O. A. Derby hatte durch Schlemmung von Schutt, den Gneiss und Granitgesteine lieferten, auf weite Strecken an der Küste Brasiliens, Monazit nachgewiesen. Ebenso fand sich Monazit in den Sanden der Flüsse von Nord- und Südkarolina und Canada. Da diese sog. Monazitsande in ungeheuren Mengen zu gewinnen waren, und da endlich der Monazit beispielsweise in Nordkarolina etwa 4 Proc. Thoriumoxyd enthält, so brachte man sehr bald das Rohproduct in genügender Menge und zu annehmbarem Preise auf den Markt. So ist es gekommen, dass heute vor allen anderen Mineralien Monazit zur Herstellung des Fluids dient. Die Monazitsande, wie sie heute nach Europa geliefert werden, bestehen aus etwa 70 Proc. Monazit, dem Xenotim, Zirkon, Titaneisen, Magneteisen, Quarz- und Gesteinsbrocken, und organische Reste beigemengt sind. — Es werden fortwährend neue Fundstellen aufgeschlossen. So enthält ein leicht zu verarbeitender, australischer Monazitsand auch Orangit und sein Gehalt an Thoriumoxyd beträgt 4 bis 8 Proc. Im brasilianischen Monazit fand Drossbach 60 bis 70 Proc. Ceroxyd, $^1/_2$ bis $1^1/_2$ Thorerde, sowie Erbiumoxyd und andere Oxyde der Yttergruppe. — Ein Halbproduct, Thoriumpräcipitat genannt, ein technisch hergestelltes Thoriumoxydhydrat mit 86 bis 88 Proc. Thoriumoxyd, wird gegenwärtig in Europa als Handelswaare angeboten, das mit 70 Pfd. Sterl. für das englische Pfund oder zu 80 Pfd. Sterl. für das Pfund Thoriumoxyd gehandelt wird. — Wie bekannt, müssen sämmtliche Auer-Gesellschaften ihr „Fluid", d. h. die salpetersaure Lösung der Oxyde, von der Wiener Firma beziehen, und zwar für angeblich 5 Pfd. Sterl. für 1 k zuzüglich eines Zuschlages von 2 Pfd. Sterl. für 1 k. Den Zuschlag hat man neuerdings in Form einer Preisermässigung fallen lassen; 1 k Fluid soll 280 g Nitrat enthalten. — Nach R. Gray in Paris können auch die billigeren Oxyde der Gruppe, die an Zirkonerde gebunden sind, zu Glühkörpern verwendet werden, wenn man auf die Wärmeentwickelung keine Rücksicht zu nehmen braucht. Man wird also bei Ankauf von Glühkörpern auch diesen Punkt in Betracht zu ziehen haben, da durch das dauernde Sinken ihrer Preise die Fabrikanten leicht zu dergleichen Stoffen zu greifen sich veranlasst fühlen könnten. — Infolge der hohen Preise, welche die deutsche Gasglühlicht-Gesellschaft für ihre Glühkörper festgesetzt hatte (2,50 M.) wurde auch hier, mehr noch wie bei den Brennern, der Wettbewerb durch den in Aussicht stehenden hohen Gewinn wachgerufen. Bei den angestellten Analysen fand man bald heraus, dass

das Fluid nicht nach den in der Patentschrift des Dr. Auer angegebenen Verfahren gemischt sei, sondern in der Hauptsache aus Thoriumoxyd bestand. Darauf fussend und in der Ansicht, dass die gebrauchten Mischungen nicht unter das Patentgesetz fielen, machten sich verschiedene Chemiker an die Arbeit, und nach vielen Versuchen und angestrengter Thätigkeit traten plötzlich i. J. 1894/95 eine Anzahl bekannter Firmen auf, denen es gelungen war, ein brauchbares Glühlicht herzustellen. Es waren dies die Firmen: Benas, Butzke, Kramme, Kroll, Berger & Co., Salzmann, Stobwasser in Berlin, Hilpert und Weber in Nürnberg und Gautzsch in Münster, Steuer in Dresden u. A. Die Zahl der Fabrikanten von Brennern und Glühkörpern ist mittlerweile, soweit dieselben bekannt geworden sind, in Deutschland auf 74 angewachsen, von denen 48 ihren Wohnsitz in Berlin haben.

Vergleichende Messungen verschiedener Brenner
mit einem Glühkörper bei 120 *l* stündlichem Gasverbrauch und 32 mm Druck.

Brennerkopf von	Glühkörper von					
	Auer		Salzmann		Killing	
	Hfl.	Liter für 1 Hfl.	Hfl.	Liter für 1 Hfl.	Hfl.	Liter für 1 Hfl.
Auer	59,7	2,0	52,0	2,3	57,8	2,1
Salzmann	59,7	2,0	57,8	2,1	52,0	2,3
Wippholz	59,7	2,0	61,8	1,9	57,8	2,1
Weber	57,8	2,1	57,8	2,1	57,8	2,1
Hoffer	57,8	2,1	61,8	1,9	55,8	2,1
Siemens	57,8	2,1	52,0	2,3	52,0	2,3
Meteor	57,8	2,1	57,8	2,1	49,8	2,4
Gautzsch	55,8	2,1	55,8	2,1	49,8	2,4
Willig (neues Modell)	55,8	2,1	55,8	2,1	53,2	2,2
„ (altes „)	31,2	3,9	27,3	4,4	26,5	4,4
Butzke	42,9	2,9	41,6	2,9	33,2	3,6

Die Lichtvertheilung des Glühlichtes untersuchte H. Drehschmidt (J. Gasbel. 1896, 765); die holophanen Glocken waren mit innern lothrechten und äusseren wagrechten Cannelirungen versehen, die diffusen Glocken nur mit äusseren wagrechten Cannelirungen; siehe Tabelle S. 77.

Leuchten der Gasflamme. A. Smithells (J. Gasbel. 1896, 219) kritisirt die Acetylentheorie von Lewes (J. 1895, 58); er gelangt zu folgenden Schlüssen:

1. Die Beschreibung der Flammenstructur, wie sie Lewes annimmt, ist nicht in Uebereinstimmung mit den Thatsachen.

2. Es gibt keinen Anhaltspunkt für mehr als einen geringen Procentgehalt an Acetylen in einer gewöhnlichen leuchtenden Flamme (die Acetylenflamme allein ausgenommen), und das gebildete Acetylen ist mit einer so grossen Menge anderer Gase vermischt, dass kein Grund einzusehen ist, dass dieses von ursprünglicher Bedeutung bei der Lichtemission ist.

Lichtstärke in Procenten.
Horizontale Lichtstärke des blossen Auerlichtes = 100 Proc.

Ausstrahlungswinkel gegen die Horizontalebene in 0°		Auerlicht, bloss	Holophane Glocken			Diffuse Glocken	
			Tulpe	Conus	Kugel	Heckmann	Frédureau
horizontal	0°	100,0	90,7	113,5	70,3	36,1	45,0
nach unten	10°	96,2	99,8	116,8	91,8	49,4	53,8
	20°	88,4	105,6	104,2	109,5	69,9	52,8
	30°	77,0	104,3	81,1	110,4	66,3	44,8
	40°	63,3	94,8	63,3	94,9	50,1	33,3
	45°	58,6	87,1	51,9	84,2	38,7	32,2
	50°	50,6	78,7	47,2	74,0	30,3	32,9
	60°	32,4	62,1	43,9	58,8	18,7	57,4
	70°	14,3	48,9	43,2	48,2	66,1	111,8
	80°	3,5	40,9	40,1	48,2	119,2	324,9
	90°	0,4	33,2	28,9	44,1	100,0	246,5
nach oben	10°	99,7	70,5	101,0	63,6	34,9	35,4
	20°	98,3	39,7	62,4	60,3	53,0	53,0
	30°	90,5	34,3	29,1	48,6	111,8	79,4
	40°	82,7	27,7	25,9	40,0	141,0	105,9
	45°	75,4	28,2	31,0	35,9	116,6	114,3
	50°	70,9	30,6	39,8	31,4	109,7	112,6
	60°	58,8	46,1	55,3	31,5	90,2	103,3
	70°	42,4	66,6	61,5	38,9	83,7	85,7
	80°	30,0	56,5	48,1	55,1	90,2	88,4

3. Es lässt sich nicht beweisen, dass innerhalb der Flamme locale Temperatur-Bedingungen existiren, um das Acetylen unter Freiwerden beträchtlicher Wärme zu zersetzen.

4. Die Eintheilung der Flamme, wie sie Lewes annimmt, basirt auf Temperaturmessungen, die unrichtig sind und nicht als beweisfähig für die in Rede stehende Frage gelten können.

5. Die Schlussfolgerungen zu Gunsten der Acetylen-Theorie, wie sie auf der verglichenen Leuchtkraft von Aethylen- und Acetylen-Flammen beruhen, stützen sich auf ein Uebersehen der Thatsache, dass in letzterer höhere Temperaturen und ein relativ grösserer Kohlenstoffgehalt obwaltet.

6. Der indirecte, aus dem Verhalten des Cyans hergeleitete Beweis beruht darauf, dass die gelbe Ammoniak-Flamme irrthümlich als eine festen Kohlenstoff enthaltende angesehen wurde.

7. Die theoretischen Erörterungen, die sich auf thermo-chemische Annahmen stützen, sind nicht beweisend.

8. Die Erscheinungen in den leuchtenden Kohlenwasserstoffflammen können gleich gut ohne die Acetylen-Theorie erklärt werden.

Acetylentheorie des Leuchtens von Gasflammen. V. B. Lewes[1]) vertheidigt seine Theorie gegen Smithells (vgl. J. Gasbel. 1896, 297). Die Steinkohlengas-Flamme besteht aus zwei Zonen: 1. Der äussere Verbrennungsmantel, 2. die innere Zone ohne Verbrennung. — Die äussere Zone ist der Flammentheil, in welchem die

1) Transact. Chem. Soc. 1896, 226; Proc. Roy. Soc. 57, 394 u. 450.

brennbaren Gase, wie sie in dem ursprünglichen Gase vorhanden sind, oder durch Reactionen in der inneren Zone erzeugt, mit der äusseren Luft zusammentreffen und verbrannt werden und so einen Mantel von sehr hoher Temperatur, aber nicht zu bestimmender Leuchtkraft bilden. Die intensivste Verbrennung findet an der Innenseite des äusseren Mantels statt, da an dieser die grösste Menge der heissen Gase mit dem Sauerstoffe der Luft zusammentreffen, während die Verdünnung und der abkühlende Einfluss der Luft und der Verbrennungsproducte ein rasches Fallen der Temperatur nach aussen hin verursachen, so dass endlich das Erlöschen eintritt. Der untere Theil des äusseren Flammenmantels rührt hauptsächlich von Wasserstoff und Grubengas, welche aus dem Steinkohlengase nach aussen hin diffundiren, her, während der obere Theil der äusseren Zone durch Kohlenoxyd und Wasserstoff, die durch Zersetzungen und Zwischenreactionen in der inneren Zone entstehen, gespeist wird. Die innere Flammenzone ist die Region, in die kein Sauerstoff eindringt, in ihr vollziehen sich viele Zersetzungen und Zwischenreactionen, wie sie die Hitze des äusseren Mantels hervorruft. — In dieser Zone lassen sich drei Unterabtheilungen unterscheiden. A. Der nicht leuchtende Kegel, in dem die schweren Kohlenwasserstoffe in dem Maasse, wie sie nach oben strömen, rasch höhere Temperatur durch die Strahlung der äusseren Flammenwände annehmen und hierbei in Acetylen verwandelt werden. — B. Die leuchtende Zone, welche ihre Existenz dem in der Flamme erzeugten Acetylen verdankt, und in der dasselbe so schnell auf seine Spaltungstemperatur erhitzt wird, dass die in Freiheit gesetzten Kohlenstofftheilchen durch die Zersetzungswärme des Acetylen in lebhaftes Glühen gerathen. Die Kohlenstoffpartikel geben nachher mit der Kohlensäure und dem aus der äusseren Zone diffundirenden Wasserdampf Kohlenoxyd und Wasserstoff, welche mit dem aus dem Acetylen abgespaltenen Wasserstoff vereint bei der Verbrennung den oberen Theil der äusseren Zone bilden. Dieser Theil der inneren Zone wird nur in der Nähe des Temperatur-Maximums erzeugt und bildet daher nahe der Berührungsstelle mit der äusseren Zone einen Kegel als Fortsetzung der nichtleuchtenden Zone. — C. Der blaue Kegel an der Flammenbasis, welcher gewöhnlich den ohne Ausscheidung von Kohlenstoff an der Luft verbrennenden Kohlenwasserstoffen zugeschrieben wird. Wenn eine leuchtende Gasflamme langsam verkleinert wird, so gewahrt man beim Verschwinden des Leuchtens, dass die blaue Zone die innere umgibt, während sie bei der leuchtenden Flamme durch die äussere Zone umhüllt wird. Die kleingedrehte Flamme wird nichtleuchtend, weil die erzeugte Hitze nicht ausreicht, um die Kohlenwasserstoffe in Acetylen zu verwandeln, oder wenn Acetylen gebildet wird, dasselbe vor der Verbrennung zu spalten. Bei leuchtenden Flammen wird angenommen, dass kein Sauerstoff durch die äussere Zone eindringt, und da die äussere Zone bei der kleingedrehten Flamme noch existirt, so ist nicht einzusehen, weshalb genug Sauerstoff diffundiren soll, um die Kohlenwasserstoffe zu verbrennen, ehe freier Kohlenstoff abgeschieden wird. — Wenn man eine Acetylen-

flamme an einem offenen Rohrende erzeugt, und Kohlensäure durch ein coaxiales Rohr in langsamem Strome in das Flammeninnere einströmen lässt, so zerstört der erste Zusatz von Kohlensäure das trübe, qualmende Aussehen der Flamme und verleiht der Flamme eine etwas höhere Leuchtkraft, welche allmählich in dem Maasse, als man mehr Kohlensäure zuströmen lässt, abnimmt, bis endlich eine nicht leuchtende Flamme erhalten wird; führt man hingegen an Stelle von Luft Kohlensäure durch die Luftlöcher eines Bunsen-Brenners ein, so verschwindet das Leuchten und die Flamme hat ganz die charakteristische Farbe der blauen inneren Flammenzone. — Die Beobachtung, dass gerade vor dem Beginn des Leuchtens 80 Proc. der ungesättigten Kohlenwasserstoffe an jener Stelle aus Acetylen bestehen, wird kritisirt, da Smithells nicht verstehen kann, wie eine Mischung von 1,5 Proc. Acetylen und 0,5 Proc. anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die ausserdem 98 Proc. andere Gase, von denen $^4/_5$ unbrennbar sind, enthalten, die Eigenschaften haben soll, die L. ihr zuschreibt. Wenn er glaubt, dass die in der Flamme ausgeschiedenen Kohlenstofftheilchen nicht von der geringen Menge Acetylen herrühren, so müssen sie von den 0,5 Proc. anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffen herkommen. Wenn ein Gemenge von 1,5 Proc. Acetylen mit irgend einem anderen brennbaren nicht leuchtenden Gas aus einem Brenner verbrannt wird, entsteht eine nichtleuchtende Flamme, und keine Spur von Acetylen war an der Spitze der inneren Zone zu finden; alles Acetylen war verbrannt oder polymerisirt ehe seine Spaltungstemperatur erreicht wird, aber nichtsdestoweniger ist es Thatsache, dass 1,5 Proc. Acetylen, an der Spitze, wo gewöhnlich das Leuchten beginnt, eine solche Flamme leuchtend machen. In einer Acetylen-Flamme verdünnt der Stickstoff und die in die Flamme diffundirenden Verbrennungsproducte das an der Anfangsstelle des Leuchtens vorhandene Acetylen auf 15 Proc. (85 Proc. andere Gase), und die Acetylen-Flamme gibt zehnmal mehr Licht, als die Gas-Flamme mit 1,5 Proc. Acetylen an demselben Orte. In einer ausgeführten Analyse der Gase in dem nichtleuchtenden Kegel gerade vor der Stelle, wo das Leuchten beginnt, fand Lewes 18,65 Proc. brennbares Gas; Landolt (Pogg. Ann. 1856, 99, 389) fand bei seinen Untersuchungen derselben Flammenregion nur 10,01 Proc.

Gase, vorhanden in der inneren Flammenzone, gerade vor dem Beginn des Leuchtens.

	Lewes	Landolt
Wasserstoff	2,35	2,59
Methan	7,80	0,79
Kohlenoxyd	6,52	5,45
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe .	1,98	1,18
	18,65	10,01

Um zu untersuchen, ob 1,5 Proc. Acetylen, die in den oberen Theil der nicht leuchtenden Zone von nahezu entleuchtetem Steinkohlengas eingeführt werden, das Leuchten wieder herstellen, wurde Steinkohlengas langsam durch eine Auflösung von Brom in Bromkali geleitet, bis seine

Lichtstärke auf 1,7 Kerzen reducirt war. Zwei offene Röhren wurden alsdann nebeneinander aufgestellt, und aus einer gewöhnliches Steinkohlengas, aus der anderen das entleuchtete Gas in Flammen gleicher Grösse verbrannt. Hierauf wurde durch ein dünnes Platinrohr Acetylen in die innere Zone des entleuchteten Gases mit solcher Geschwindigkeit eingeleitet, dass 1,5 Proc. Acetylen an jener Stelle vorhanden waren, und hierbei wurde gefunden, dass diese Flamme nahezu die gleiche Lichtstärke erhielt, wie die zum Vergleich daneben aufgestellte. — Um den Zuwachs von Wärme, wie er durch die Spaltung reinen Acetylens hervorgerufen wird, zu ermitteln, wurde ein Thermoelement in eine enge schwerschmelzbare Röhre gebracht, durch welche luftfreies Acetylen strömte, und während das Gas am anderen Ende des Rohres verbrannte, wurden etwa 150 mm des Rohres in der Art erhitzt, dass das Element sich an der Stelle befand, wo das Acetylen in den heissen Theil eintrat. Die Zersetzung unter Ausscheidung leuchtenden Kohlenstoffes begann, wie es meistens der Fall ist, ungefähr in $^2/_3$ der heissen Rohrlänge, und die Glüherscheinung lief bis an den Anfang der heissen Stelle zurück, wobei, als sie mit dem Element in Berührung kam, eine Temperaturerhöhung von 30° als Mittel drei gut übereinstimmender Versuche ergab. Aus diesem Versuche folgt, dass keine hohe Localtemperatur in der Flamme an der Stelle gefunden wurde, wo das Acetylen sich spaltet. — Wenn Acetylen und Aethylen mit gleicher Strömungsgeschwindigkeit aus ähnlichen Brennern verbrannt werden, so verbrennt ein gewisser Theil ohne Lichtentwickelung, zur Erzeugung der nöthigen Hitze, um einerseits Acetylen zu bilden und hierauf zu zersetzen, andererseits um es nur zu spalten. Dass viel mehr Aethylen zur Erreichung desselben Zieles nothwendig ist, folgt begreiflicherweise aus der Grösse der nicht leuchtenden Zone, welche die der Acetylen-Flamme an Grösse mehrere Male übertrifft. Die von Lewes veröffentlichten Zahlen bezogen sich nur auf das Flammeninnere, und er gibt zu, dass der untere Theil des äusseren Mantels einer Acetylenflamme heisser sein muss als derselbe Theil einer Aethylenflamme, aber daraus folgt keineswegs, dass die gesammte Wärmemenge, die eine Acetylenflamme entwickelt, viel grösser sein muss als beim Aethylen. Acetylen und Aethylen haben beide zwei Kohlenstoffatome im Molecül, und wenn wir nicht der vorgeschlagenen Theorie beistimmen, könnten wir in den Irrthum verfallen, anzunehmen, dass die Leuchtkraft des Aethylen die Hälfte derjenigen des Acetylen sei, weil der Kohlenstoff mit seinem doppelten Volumen-Wasserstoff verdünnt ist, obgleich, wie der Versuch beweist, die Lichtstärke nur ein Viertel beträgt. Smithells schliesst, dass, da ein Platindraht fast ebenso intensiv in dem unteren Theile des äusseren Mantels einer Acetylenflamme glüht, wie die Kohlenstofftheilchen innerhalb dieser Umhüllung, dass die Hitze der Flamme ausreiche, um die Kohlentheilchen auf diese hohe Temperatur zu bringen. Diese Annahme beruht augenscheinlich auf der Idee, dass beide gleiches Lichtemissionsvermögen besitzen, wenn auf gleiche Temperatur erhitzt, was ebenso vernünftig ist,

als die Annahme, dass der Kohlenstoff dasselbe Lichtemissionsvermögen besitzt als die Erden des Auer'schen Glühkörpers. Auch ist es einleuchtend, dass in dem äusseren Mantel der Platindraht auf höhere Temperatur erhitzt wird, als die Kohlenstofftheilchen im Innern desselben. Bekanntlich reflectiren auf hohe Temperaturen erhitzte Metalle Licht, und es ist sehr wahrscheinlich, dass ein Theil des Lichtglanzes eines glühenden Platindrahtes von Licht herrührt, welches von seiner Oberfläche reflectirt wird. — Umgibt man eine, aus kleiner Oeffnung brennende Cyanflamme mit einer Wasserstoff-Atmosphäre, so wird der innere rosagefärbte Kegel leuchtend, und untersucht man das ausgesandte Licht mit Hilfe des Spectroskops, so gewahrt man ein continuirliches Spectrum, in dem die Stickstofflinien kaum sichtbar sind. Wird alsdann mehr Wasserstoff zugeführt, so wird die Flamme grösser, das Leuchten schwächer und mehr in der Flamme vertheilt, und das ausgestrahlte Licht gibt kein continuirliches Spectrum mehr, sondern nur die Stickstofflinien. Wird nun die das continuirliche Spectrum gebende Flamme mit einer Sauerstoff-Atmosphäre umgeben, so wird die leuchtende innere Zone kleiner und gibt ein intensives Licht, das ein glänzendes continuirliches Spectrum mit Linien, welche denen des Cyans entsprechen, liefert. Dieser Versuch wird am besten mit einem Brenner aus drei concentrischen Platinröhren, deren innerste das Cyan, die mittlere den Wasserstoff und die äussere den Sauerstoff zuführt, angestellt. — Smithells hat diesen Versuch wiederholt, wahrscheinlich hat er aber die Cyanflamme in Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Wasserstoff untersucht und hierbei beobachtet, dass das Leuchten schwach und von gelblicher Farbe war; auch versuchte er Kohlenstoff auf einer kalten Porzellanschale, durch Eintauchen derselben in die leuchtende Cyanflamme abzulagern. Dieses erreichte er nicht. Alsdann leitete er in eine Wasserstoff-Flamme Ammoniak und erhielt eine ähnlich aussehende Flamme; und indem er beide spectroskopisch untersuchte, beobachtete er übereinstimmende Linien, welche er als dem Ammoniak angehörend ansieht. Aus diesen Ergebnissen schliesst er, dass in dem oben erwähnten Versuche eine Ammoniak-Flamme mit einer festen Kohlenstoff enthaltenden verwechselt worden ist. Diese Experimente sind sehr trügerisch. Leitet man in eine Wasserstoff-Flamme Aethylen bis dieselbe gleiche oder selbst höhere Lichstärke besitzt als die mit Cyan gespeiste Wasserstoff-Flamme, so vermag man keinen Russ auf einen kalten in die Flamme eingesenkten Porzellangegenstand abzuscheiden, weil die stark oxydirende Wirkung des reichlich in der Flamme vorhandenen und hoch erhitzten Wasserdampfes auf die festen Kohlenstofftheilchen so gross ist, dass keine Abscheidung letzterer möglich ist, jedoch ist dieses Resultat kein Beweis für die Abwesenheit derselben. Die Spectra von Cyan und Ammoniak in einer Wasserstoff-Flamme sind unzweifelhaft identisch und beim Vergleich beider mit dem Stickstoffspectrum in der Geissler'schen Röhre ergab sich dasselbe Resultat. Die von Smithells angeführten Punkte,

welche beweisen sollen, dass nicht die festen Kohlenstofftheilchen, sondern Ammoniak die Ursache des Leuchtens bedinge, sind daher ohne Werth, und seine Annahme, dass die erhöhte Leuchtkraft, die durch Ueberstülpen einer mit Sauerstoff gefüllten Glocke erzielt wird, dem Natriumdampf aus dem Platin zuzuschreiben sei, entbehrt jedweder Begründung. — Es ist einleuchtend, dass in dem mit Wasserstoff allein ausgeführten Versuche eine Temperatur erreicht wird, gerade um das Leuchten sichtbar zu machen. Ein an den inneren Kegel gehaltenes kaltes Metall verursacht sofort das Verschwinden des Leuchtens, während bei Verwendung von Kohlenoxyd an Stelle des Wasserstoffs kein Leuchten eintritt, eine Thatsache, die als Stütze der Smithells'schen Ansicht gelten könnte, wenn nicht eine geringe Temperaturerhöhung, wie sie durch Ueberstülpen einer mit Sauerstoff gefüllten Glocke erzielt wird, das Leuchten herbeiführte, während eine noch weitere Steigerung der Temperatur nicht nur das Leuchten verstärkt, sondern auch die Möglichkeit gewährt, reichliche Mengen von Kohlenstoff aus der Flamme abzuscheiden. Dieses ist unschwer zu erreichen, wenn man eine Cyan-Flamme mit einer Atmosphäre von Stickoxyd umgibt; die Zersetzung dieses endothermischen Körpers (die Verbrennungswärme berechnet sich auf 4575°, seine Bildungswärme ist —21,6) steigert die Temperatur der Flamme so, dass das Cyan mit blendendem Lichte verbrennt; und regulirt man beide Gasströme, so kann man eine reichliche Ausscheidung von Russ erzielen. Das von dieser Flamme erzeugte continuirliche Spectrum ist prächtig, und zeigt glänzende Linien im Roth und Grün und erstreckt sich mit besonderem Glanze weit in das Violett hinein, und wenn das Licht in dem oben beschriebenen Brenner erzeugt wird, kann man mit Quartz-Linsen und -Prismen das Spectrum auf einen Schirm werfen. Lewes glaubt nach diesen Versuchen berechtigt, das Leuchten der Cyan-Flamme als eine reine Temperatur-Frage hinzustellen, während er es als feststehend erachtet, dass bei einer Hitze, welche ausreicht, um das Cyan schnell zu spalten, eine Lichtstärke wie beim Acetylen entsteht. — Es ist unbekannt, ob bei der Bildung von Kohlenstoffmolekülen aus den Atomen ein Wärmeverbrauch stattfindet; Lewes meint, dass, wenn ein gasförmiger Körper in den festen Zustand übergeht, Wärme viel eher frei als absorbirt wird. Lewes betrachtet die Acetylentheorie des Leuchtens von Kohlenwasserstoff-Flammen als auf folgenden Thatsachen beruhend: 1. Dass der grösste Theil der ungesättigten Kohlenwasserstoffe einer Gasflamme in Acetylen verwandelt wird, ehe das Leuchten beginnt. — 2. Dass das Acetylen, wenn auf seine Spaltungstemperatur erhitzt, leuchtenden Kohlenstoff abscheidet, und dass die Bedingungen, unter denen dieses stattfindet, die Gegenwart atmosphärischer Luft ausschliesst. — 3. Dass die zur Spaltung des Acetylens nöthige Temperatur nicht ausreicht, um den in Freiheit gesetzten Kohlenstoff so hoch zu erhitzen, dass er Licht ausstrahlt. — 4. Dass in leuchtenden Kohlenwasserstoff-Flammen von genügend hoher Temperatur die Lichtstärke sich

mit dem Acetylen-Gehalte an der Stelle, wo das Leuchten beginnt, ändert.

Verbrennung von Acetylen. Nach H. Le Chatelier (C. r. 121, 1147) verbrennen Mischungen von Acetylen und Luft, die in 100 Vol. weniger als 7,74 Vol. Acetylen enthalten, mit gelber, wenig leuchtender Flamme zu Kohlensäure und Wasser. Steigt der Acetylengehalt bis auf 17,37, so wird die Flamme fahlblau mit schwach gelber Umsäumung und die Verbrennungsproducte sind Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasser und Wasserstoff. Bei höherem Acetylengehalt tritt freier Kohlenstoff auf und es bleibt Acetylen übrig. Lässt man die Verbrennung in grossen Räumen vor sich gehen, so liegt der untere Entflammungspunkt bei 2,8 Proc. Acetylen, in Sauerstoff und auch in Luft, der obere Entflammungspunkt bei 93 Proc. in Sauerstoff und bei 65 Proc. in Luft. In Röhren verengern sich die Grenzen mit fallendem Röhrendurchmesser. Die Entzündungstemperatur des Gases liegt bei 480°. (Vgl. S. 64.)

Acetylen, der Leuchtstoff der Welt nach R. Pictet[1]), soll nur rein verwendet werden. Er will dieses erreichen durch Einbringen des Carbides in Wasser unter Einhaltung niedriger Temperaturen, Reinigung mittels Durchleitens durch eine auf —20 bis —40° abgekühlte concentrirte Lösung von Chlorcalcium, wonach das Gas die Metalle und sogar Kupfer nicht mehr angreifen soll; Waschen mit bis auf —20 bis —60° abgekühlter 40proc. Schwefelsäure; Trocknen durch Ueberleiten über krystallisirtes Chlorcalcium und Verflüssigen zwischen —70 bis —80°. — Es ist ihm seine eigene Fabrik in Paris am 17. October 1896 durch eine Explosion unter Verlust von Menschenleben theilweise zerstört und infolge dessen sein Verkaufsmagazin für Acetylen geschlossen. Auch ist zu Chateauroux ein Acetylengasbehälter explodirt und im December d. J. ein solcher in Berlin, wodurch vier Menschen getödtet wurden.

Bildung von Nitriten bei der Verbrennung von Leuchtgas. G. Defren (Techn. Q. 1896, 238) fand in 10 000 Th. Luft eines Raumes, in welchem Leuchtgas brannte, bis 0,07 Th. N_2O_3.

Verbrennungsproducte von Gasflammen und Erdöllampen. Versuche von A. Weber und Haber (J. Gasbel. 1895, 449) bestätigen, dass bei Lampen die Verbrennung vollständig ist, bei gekühlten Flammen, Gaskochern u. dgl. aber ein geringer Theil des Gases unvollständig verbrennt. (Vgl. J. 1883, 1203 u. 1288; 1891, 66; 1894, 114.)

Entwickelung des Gasfaches in den letzten 13 Jahren bespricht W. v. Oechelhäuser (J. Gasbel. 1896, 478 u. 675); er gibt folgende Uebersicht:

---

1) Pictet: L'acétylène, son passé, son présent, son avenir. (Basel, Georg & Cp.)

Derzeitige Aequivalente für Gas und Elektricität:

A. für Licht.

Gas:	Elektricität:
1. Im Gasglühlicht geben bei gewöhnlichem Druck im Durchschnitt der Brennstunden 100 l Gas etwa 56 Hfl. 1 cbm „ „ 560 „	1. Im elektrischen Glühlicht geben im Durchschnitt der Brennstunden 50 Watt etwa 14 Hfl. in sog. 16 Kerzen-Lampen 1 Kilowatt etwa 280 Hfl.

daher 1 cbm Gas = 2 Kilowatt.

2. Im Gasglühlicht geben bei 1 m Gasdruck 200 l Gas etwa 200 Hfl. 1 cbm „ „ 1000 „	2. Im elektrischen Bogenlicht geben 1 Kilowatt etwa 1000 Hfl.

daher 1 cbm Gas = 1 Kilowatt.

B. für Kraft.

1 effect. Pferdekraft verbraucht z. Z. in kleineren Motoren etwa 800 l in grösseren „ „ 600 l 1 cbm Gas liefert also 1,25 bis 1,66 PS.	1 effect. Pferdekraft (736 Watt) verbraucht z. Z. in kleinen Elektromotoren bei etwa 80 Proc. durchschnittl. Nutzeffect etwa 920 Watt, in grossen Elektromotoren bei etwa 90 Proc. durchschnittl. Nutzeffect etwa 820 Watt. 1 Kilowatt liefert also 1,08 bis 1,22 PS.

daher 1 cbm Gas ≧ 1 Kilowatt.

Gewöhnlicher Preis.

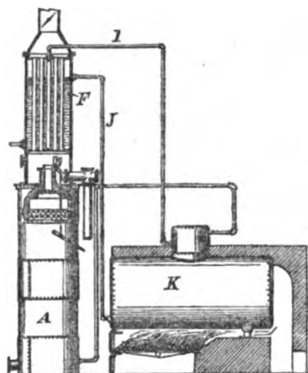
(Ohne Rabatt.)

1 cbm Gas für Licht etwa 14 bis 20 Pf. 1 cbm Gas für Heiz- und Kraftzwecke etwa 8 bis 12 Pf.	1 Kilowattstunde für Licht etwa 60 bis 80 Pf. 1 Kilowattstunde für Kraft u. s. w. etwa 20 bis 30 Pf.

Heizgas.

Wassergasgenerator. Nach A. G. Glasgow (D. R. P. Nr. 85120) ist der Generator *A* (Fig. 17) mit einem durch die Generatorgase geheizten Kessel *F* versehen, welcher mit einem unabhängig beheizten Dampfkessel *K* mittels eines die Dampfräume beider Kessel verbindenden Rohres *I* verbunden ist, um trotz der Unregelmässigkeit der durch die Generatorgase bezw. das Wassergas in dem Generatorkessel *F* bewirkten Dampferzeugung einen annähernd constanten Dampfdruck in den beiden Kesseln *F* und *K* zu erzeugen. Ausserdem ist ein Verbindungsrohr *J* zwischen Generatorkessel *F* und Dampfkessel *K* derart angeordnet, dass die Grösse des Dampfraumes in dem Generatorkessel *F* unabhängig von der Wasserzufuhr gehalten wird und eine Speisung des Dampfkessels *K* mit in dem Generatorkessel *F* vorgewärmtem Wasser ermöglicht ist. — Nach fernerem Vorschlage desselben (D. R. P. Nr. 86315) ist der Wassergaserzeuger mit einer oberen und einer unteren Ableitung versehen.

Fig. 17.



Wassergaserzeuger von J. L. Hastings (D. R. P. Nr. 86463) ist wenig einfach.

Gefahren des Wassergases bespricht Kreisarzt Racine in Essen, auf Grund seiner Erfahrung auf den dortigen Anlagen (vgl. J. 1887, 174) in einer Festschrift. In 10 Jahren sind 4 Kohlenoxydvergiftungen vorgekommen. Zwei davon sind durch unvorsichtiges Offenlassen von Beleuchtungshähnen verursacht, würden also bei gewöhnlicher Gasbeleuchtung unter denselben Umständen wahrscheinlich auch eingetreten sein. Die beiden anderen Fälle führt Verf. auf folgende, allerdings sehr ungewöhnliche Ursache zurück. Zwei Arbeiter wurden in ihrer Schlafstube bewusstlos aufgefunden. Das Haus, in welchem die Wohnung gelegen war, hatte keine Beleuchtung durch Wassergas oder dergl. Das Wassergas soll vielmehr aus dem dicht neben dem Haus stehenden, zu voll getriebenen Gasbehälter ausgeströmt und durch den Wind in das offen stehende Schlafstubenfenster getrieben worden sein. Diese beiden Fälle endeten nicht tödtlich. Racine kommt zu dem Schluss, dass sich in der Praxis die Gefahren des Wassergases nicht so gross erwiesen haben, wie man bei dem hohen Gehalt desselben an Kohlenoxyd theoretisch hätte vermuthen sollen.

Mischgasanlage der Zürichbergbahn untersuchte E. Meyer (Z. Ingen. 1895, 1538). Dieselbe ist von Hirzel erbaut; wie weit sie sich von der (J. 1893, 108) beschriebenen unterscheidet, ist aus

der dürftigen Abbildung nicht zu ersehen. Gasanalysen von Hill ergaben:

Zeit	8,45	8,47	12,08	12,09	2,47	2,49
CO_2 . . .	13,2	12,8	10,7	10,6	10,2	10,1
CO . . .	16,1	15,7	17,1	16,8	17,2	16,7
H . . .	26,7	25,1	21,3	22,9	24,8	24,3
CH_4 . . .	—	—	2,5	—	1,5	—
N (Rest) .	44,0	46,4	48,4	49,7	46,3	48,9

Für Pf. und Stunde wurden 0,62 bis 0,67 k Kohlen verbraucht (vgl. J. 1891, 84).

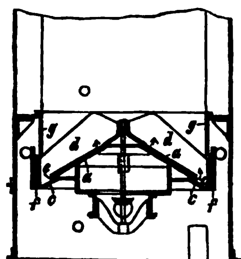
Mischgasanlage nach Mond (J. 1889, 105) soll sich nach Ritschie (Am. Man. 57, 7) für Stahlwerke bewähren; das Gas hatte folgende Zusammensetzung:

	I	II
Kohlensäure	17,8	10,5
Kohlenoxyd	10,5	21,6
Aethylen	0,7	0,4
Methan	2,6	2,0
Wasserstoff	24,8	17,7
Stickstoff	43,6	47,8

Gasgenerator. Nach A. Baldwin (D. R. P. Nr. 86 686) ist der untere Theil der Brennstofflage von Mauerwerk oder anderem die Wärme schlecht leitenden Material umgeben, welches diesen Theil heiss hält, während der obere Theil der Brennstofflage dadurch gekühlt wird, dass er von Wasser umgeben ist, welches in einem gewölbten Kessel oder Dampferzeuger enthalten ist.

Generator. Nach H. Müller (D. R. P. Nr. 87 444) lässt der den Füllschacht *g* (Fig. 18) unten abschliessende Kegelmantel *a* einerseits einen durch den senkrecht auf- und abbeweglichen Cylinder *f* verschliessbaren, ringförmigen Raum, andererseits einen durch Kegelmantel *c* abgeschlossenen, ringförmigen Raum frei, derart, dass die Oeffnungen *e* zwischen *a* und *c* Lufteintritt gestatten, und dass die mit Mantel *c* verbundenen, über die ganze Mantelfläche *a* reichenden und in Drehung versetzten Flügel *d* bei hochgehobenem Cylinder *f* Asche abführen.

Fig. 18.



Das Verfahren der selbstthätigen Vergasung fester oder flüssiger Brennstoffe von F. B. Pörschmann und H. Steinbeck (D. R. P. Nr. 87 509) dient zu rauchfreier Verbrennung oder zur Erzeugung von Gas für Gasmaschinen und ist dadurch gekennzeichnet, dass eine von der Luft abgeschlossene Vergasungskammer mit dem Gasinhalte

eines mit derselben verbundenen Behälters in glühenden Zustand versetzt wird, so dass die Vergasung der in die Vergasungskammer eingebrachten, festen oder flüssigen Brennstoffe eingeleitet wird und dieselben in gasförmigem Zustand mit einer gewissen Spannung nach dem Behälter übertreten, aus dem Behälter theilweise zur Brennstelle des früheren Gasvorrathes zur Unterhaltung des glühenden Zustandes der Vergasungskammer und damit des eingeleiteten Vergasungsprocesses und theilweise zur Verbrennung in Feuerungsanlagen oder Gasmaschinen abgeführt werden. Zwischen der Vergasungskammer und dem Behälter sowohl, als auch zwischen dem Behälter und der Brennstelle sind Ventile eingeschaltet, durch deren Belastung man die Spannung der Gase im Behälter regeln bezw. eine Menge gasförmiger Brennstoffe aufspeichern kann, mit welcher nach Unterbrechungen der Vergasungsprocess ohne Hilfe fremder Heizmittel selbstthätig wieder eingeleitet wird.

Gasfeuerung. Nach P. Douin (D. R. P. Nr. 84 939) wird in den Strom der kalt eingeführten Verbrennungsluft zunächst nur ein Theil des Heizgases eingeführt, welcher darin verbrennt und dadurch die Luft vorwärmt; erforderlichen Falles wird in gleicher Weise nochmals ein Theil und dann erst der Rest des Heizgases eingeführt. In dem von der Verbrennungsluft durchzogenen Raum ist durch Anbringung von Säulen und Vorsprüngen für ein gutes Durchmischen der Luft und Heizgase Sorge getragen. Hierdurch soll eine gute Ausnutzung der eingeführten Verbrennungsluft bewirkt werden. (Sonderbar.)

Erdölgeneratorfeuerung für Flammöfen von C. Schwalme und F. Busta (D. R. P. Nr. 85 738). Das Erdöl wird vergast, dann verbrannt.

Gasheizofen von G. Ulrici (D. R. P. Nr. 84 556), — C. Wigand (D. R. P. Nr. 86 475), — Ingelson (D. R. P. Nr. 87 192), — R. Pringle (D. R. P. Nr. 86 719), — J. V. Eves (D. R. P. Nr. 86 783), — W. Beielstein (D. R. P. Nr. 87 720), — Fr. Siemens (D. R. P. Nr. 84 941 u. 86 476), — W. Dresser (D. R. P. Nr. 85 788), — F. Lönholdt (D. R. P. Nr. 85 919), — L. Haas (D. R. P. Nr. 84 029).

Gasheizöfen untersuchte A. v. Ihering (J. Gasbel. 1896, 635). Die Abgase enthielten nur 2 bis 5,3 Proc. Kohlensäure, der dadurch bewirkte Wärmeverlust betrug 3 bis 27 Proc. (Vgl. J. 1883, 1283.)

Flüssigkeitserhitzer mit Gasheizung von H. Junker (D. R. P. Nr. 84 781), — Fr. Siemens (D. R. P. Nr. 85 610) und H. Th. Simon (D. R. P. Nr. 86 721).

Gasherd von F. Lönholdt (D. R. P. Nr. 85 789 u. 87 092).

Gasheizapparat mit Vorwärmung der Verbrennungsluft. Nach G. Schoonjans (D. R. P. Nr. 88 564) ist zur Erreichung einer für Schmelz- und andere Zwecke geeigneten, nur auf der oberen Fläche zur Ausstrahlung kommenden Gasflamme auf einem Bunsenbrenner ein oben ganz geschlossener und nur mit seitlichen Oeffnungen versehener Brennerkopf aus feuerfester Masse aufgesetzt. Um diesen

Brennerkopf ist ein halbkugel- oder kegelförmiger Mantel angebracht, in welchen die Speiseluft durch radiale Oeffnungen oder Kanäle in der Wandung des Mantels direct eintreten kann, zum Zwecke, dass die unmittelbar aufwärts strömende Speiseluft die in radialen Strahlen aus dem Brennerkopf wagerecht austretende Gasflamme aufwärts ablenkt und dadurch eine glocken- oder tulpenförmige Heizfläche erzeugt. — Handelt es sich um Hitzeerzeugung speciell für Metallschmelzungen, so wird der Brennerkopf als langer Cylinder ausgebildet und zwischen ihm und dem Mantel zur Aufsaugung der seitlich strahlenden Hitze eine Reihe Kugeln aus feuerfester Masse gelagert, welche gleichzeitig das Aufströmen der Verbrennungsluft verlangsamen und damit den Wärmegrad derselben erhöhen.

Bunsenbrenner von Wehrsen & Bluhm (D. R. P. Nr. 86671) hat ein seitlich in das unten offene Brandrohr einmündendes Gaszuführungsrohr, um Verstopfungen des letzteren zu vermeiden.

Vorrichtung zum Verändern der Gasdüse bei Bunsenbrennern. Nach F. H. Eydman (D. R. P. Nr. 86452) ist bei solchen Bunsenbrennern, bei denen das Gas in Form eines dünnen Bandes in die Luftkammer tritt, direct unter der Austrittsöffnung ein mit trapez- oder dreieckförmigem Durchgangsloch versehenes Küken *k* (Fig. 19) eingesetzt, durch das der Gasstrom in seiner Breite eingeengt werden kann.

Vorrichtung zum Regeln des Gasluftgemisches bei Bunsenbrennern von H. Axmann (D. R. P. Nr. 87902) besteht in einer mit Ausschnitten *d* (Fig. 20) versehenen Scheibe *a* im Innern des Mischrohrs, die durch den Gasluftstrom offen gehalten wird.

Gasheizbrenner in Siebform von C. Sommerfeld (D. R. P. Nr. 87672). Um die Flamme gleichmässig zu gestalten, wird die Reibung des Brennstoffes in der Ausströmungsöffnung mit zunehmen-

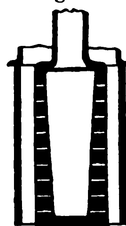
Fig. 19.



Fig. 20.



Fig. 21.



der Höhe des Brenners durch Verringerung des Durchmessers oder Vergrösserung der Länge des Austrittskanals dieser Oeffnungen (Fig. 21) dem vermehrten Druck entsprechend vergrössert.

Flachbrenner für nichtleuchtende Flammen der Société Anonyme des Brevets Etrangers de L'Héliogène (Irradiateur à Gaz) (D. R. P. Nr. 86451) besteht aus einem Schwalbenschwanzbrenner und einer über demselben angeordneten Mischkammer,

welche sich nach oben verengt und in einen schmalen Schlitz ausläuft, durch welchen das mit angesaugter Luft vermischte Gas ausströmt.

Verbrennungstemperatur des Wasserstoffes. A. Gautier und H. Helier (C. r. 122, 566) leiteten Knallgas in ein glasirtes Porzellanrohr, welches mit Porzellanstücken gefüllt war. Die Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff wurde gegen 200° merkbar; die Vereinigung ging auch bei höheren Temperaturen ruhig vor sich, erst bei 840° trat Explosion ein. Bei der Temperatur 300 bis 310° wurden beim Verfolg der Reactionsgeschwindigkeit folgende Beobachtungen gemacht. In den ersten 13 Minuten der Erhitzung ging die Reaction ziemlich schnell und proportional der Zeit vor sich, dann wuchs die Schnelligkeit stark an, um nach 17 Minuten gleich Null zu werden; in weiteren 170 Minuten war keine Wasserbildung mehr wahrzunehmen.

Explosionsfähigkeit von Gas-Luftgemischen. Nach F. Clowes (J. Chemical 14, 1024) brennen Mischungen von Luft mit Methan innerhalb der Grenzen von 5 und 13 Proc. Methan, Wasserstoff innerhalb 5 und 72 Proc., Kohlenoxyd innerhalb 13 und 75 Proc., Aethylen innerhalb 4 und 22 Proc., Wassergas innerhalb 9 und 55 Proc., Leuchtgas innerhalb 5 und 28 Proc.

Feuerungen.

Feuerungsroste von E. Storp (D. R. P. Nr. 84 759), — L. Maronnier (D. R. P. Nr. 85 036), — O. Lindner (D. R. P. Nr. 87 445), — G. de Laval (D. R. P. Nr. 88 565), — E. Langnickel (D. R. P. Nr. 88 590), — J. L. White (D. R. P. Nr. 88 465), — E. Grube (D. R. P. Nr. 88 494), — Breitbarth & Cp. (D. R. P. Nr. 88 495), — F. C. Mehrtens (D. R. P. Nr. 86 709), — P. Brauser (D. R. P. Nr. 86 361), — A. Lorenz (D. R. P. Nr. 86 646 u. 87 787), — O. Thost (D. R. P. Nr. 87 324), — Steinmetz (D. R. P. Nr. 87 761), — R. Münich (D. R. P. Nr. 84 018), — R. Müller (D. R. P. Nr. 84 019), — O. Hörenz (D. R. P. Nr. 84 024), — Peiseler (D. R. P. Nr. 87 236), — M. F. Mulready (D. R. P. Nr. 84 028), — F. Milius (D. R. P. Nr. 84 025), — F. Pelzer (D. R. P. Nr. 84 118), — M. Jauch (D. R. P. Nr. 84 264), — A. Tautz (D. R. P. Nr. 84 316), — G. Terlinden (D. R. P. Nr. 84 318), — A. W. Mackensen (D. R. P. Nr. 84 319), — J. Reagan (D. R. P. Nr. 88 591), — R. Freygang (D. R. P. Nr. 84 473), — B. Suwald (D. R. P. Nr. 85 866), — Wundrack & Cp. (D. R. P. Nr. 86 063), — W. Gregory (D. R. P. Nr. 87 546).

Beschickungsvorrichtungen für Dampfkesselfeuerungen u. dgl. von J. Bowe (D. R. P. Nr. 84 021), — F. L. Oschatz (D. R. P. Nr. 84 023), — M. Gehre (D. R. P. Nr. 84 027), — J. P. Schmidt (D. R. P. Nr. 84 117), — L. Vojacek (D. R. P. Nr. 85 671), — W. Ruhl (D. R. P. Nr. 85 511), — J. Hodgkinson (D. R. P. Nr. 86 930).

Dampfkesselfeuerungen von W. Berkenkamp (D. R. P. Nr. 88245), — R. Gosling (D. R. P. Nr. 88265), — O. D. Orvis (D. R. P. Nr. 85143), — E. Hirsch (D. R. P. Nr. 85512), — Mesch & Cp. (D. R. P. Nr. 88762), — A. H. Ladd (D. R. P. Nr. 87495), — P. C. Homburg (D. R. P. Nr. 87603), — P. Reuss (D. R. P. Nr. 87713), — J. G. A. Donneley (D. R. P. Nr. 85735), — W. Schmidt (D. R. P. Nr. 85736), — R. Deissler (D. R. P. Nr. 85739 u. 86358), — A. Gaiser (D. R. P. Nr. 86240), — W. Lönholdt (D. R. P. Nr. 87306), — A. Schaper (D. R. P. Nr. 86287 u. 86529), — W. C. Baker (D. R. P. Nr. 86386), — J. Pregardien (D. R. P. Nr. 88525), — S. Schulz (D. R. P. Nr. 88562), — J. Moshak (D. R. P. Nr. 85035), — E. Völcker (D. R. P. Nr. 86491), — J. Gjers (D. R. P. Nr. 86359 u. 88592), — L. Pobeguin (D. R. P. Nr. 84844).

Rauchverbrennung. Nach M. Richter (D.R.P. Nr. 85733) wird der sich im Hauptfeuerherde entwickelnde Rauch durch einen selbständigen, Rauch nicht entwickelnden, den Rauchabzugskanal derart verlegenden Feuerherd geleitet, dass die brennbaren Bestandtheile des Rauches in demselben verbrannt und die hierbei frei werdenden Wärmemengen im Rauchverbrenner und zunächst desselben ausgenutzt werden können. (?)

Rauchverzehrende Feuerungsanlage. E. Hammesfahr (D. R. P. Nr. 86685) macht den sonderbaren Vorschlag, die Feuergase durch ein Sauggebläse aus dem Feuerraum abzusaugen und sie dem in Glut stehenden Brennstoff wieder zuzuführen. — J. Hinstin (D. R. P. Nr. 85732) führt die Rauchgase gegen heisse Flächen.

Zur Rauchniederschlagung will J. Patterson (D. R. P. Nr. 87112) die Rauchgase mit Wasser waschen.

Zugregler von C. G. P. de Laval (D. R. P. Nr. 87496), — G. Eberhardt (D. R. P. Nr. 86866), — L. Hainzl (D. R. P. Nr. 86461), — R. Deissler (D. R. P. Nr. 85607 u. 86687), — J. E. Beckmann (D. R. P. Nr. 84026), — H. Ostermann (D. R. P. Nr. 84465), — M. Arndt (D. R. P. Nr. 84466), — C. Wigand (D. R. P. Nr. 84317), — J. Schumacher (D. R. P. Nr 84357), — R. Goll (D. R. P. Nr. 88410), — A. C. Voltz (D. R. P. Nr. 84604), — K. Hauck (D. R. P. Nr. 84940).

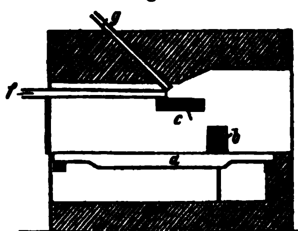
Vorrichtung zur regelbaren Luftzuführung unter den Rost von Marc und Scherding (D. R. P. Nr. 86360).

Kohlenstaubfeuerung nach N. K. H. Ekelund (D. R. P. Nr. 88593) fällt das Pulver durch Schacht *g* (Fig. 22) auf eine quer im Ofen und oberhalb des Rostes *a* angebrachte Platte *c*, wo es von einem gegen das hintere Ende des Ofens gerichteten, durch Kanal *f* kommenden Luftstrom bestrichen wird zu dem Zweck, dass die Flamme eines vor der Platte im Ofen angemachten Entzündungsfeuers unter der Platte vordringen, diese erhitzen und hinter ihr das fortgeblasene Pulver entzünden kann. Auf dem Rost ist dicht hinter der Platte *c* eine Feuer-

brücke *b* angebracht, welche die Entzündungsflamme aufwärts richtet, damit letztere das Pulver schräg von unten nach oben treffen kann.

Kohlenstaubfeuerungen nach F. de Camp (D. R. P. Nr. 84 756 u. 84 373), — v. Poncet'sche Glashüttenwerke (D. R. P. Nr. 84 757), — H. Klüpfel (D. R. P. Nr. 84 076), — Actiengesellschaft für Kohlenstaubfeuerungen (D. R. P. Nr. 84 536), — Allgemeine Kohlenstaubfeuerung-Actiengesellschaft Patente Friedeberg (D. R. P. Nr. 86 267).

Fig. 22.



Kohlenstaubfeuerung. Cario (Z. Ingen. 1896, 436) bemerkt, dass die Einführung der Kohlenstaubfeuerungen während des letzten Jahres nicht die Fortschritte gemacht habe, welche zu erwarten waren. Der Grund lag darin, dass die Kohlenmüllerei sich erst entwickeln musste, und wenn man die grossen Mengen der zu vermahlenden Kohlen berücksichtigt, so kommt man zu der Erkenntniss, dass es sich hierbei um die Entstehung einer ganz neuen Industrie handelt.

Kohlenstaubfeuerungen bespricht L. Grabau (Z. Ingen. 1896, 643). Bedingung für die Unterhaltung der Verbrennung des Kohlenstaubes ist das Vorhandensein eines überall hoch erhitzten Verbrennungsraumes. Die Flammröhren der Dampfkessel sind zu diesem Zweck auf eine Länge von etwa 1,5 m mit Scharmottfutter versehen, welchem als Wärmespeicher in erster Linie die Aufgabe zufällt, das schwebend eingeführte Staubgemisch sehr rasch so hoch zu erhitzen, dass die explosionsartige Verbrennung eingeleitet wird. Das Scharmottfutter schützt zugleich die Kesselheizflächen vor schädlichen Einwirkungen der intensiven Hitze, welche bei der vollständigen Verbrennung eine Temperatur von über 2000° erreicht. Die erdigen Bestandtheile der Kohle sammeln sich unten im Verbrennungsraum als glasartig flüssige Massen, die sich nach Bedarf leicht entfernen lassen, ohne die Feuerung zu unterbrechen. Die unschmelzbaren Bestandtheile gelangen als Flugasche in die Feuerzüge. Ist Werth auf Vermeidung von Flugasche zu legen, so bietet die Kohlenstaubfeuerung die Möglichkeit, alle unschmelzbaren erdigen Bestandtheile der Kohlen durch geeignete Zumischungen in der Kohlenmühle in schmelzbare zu verwandeln, die, wie schon erwähnt, als glasartig flüssige Massen sehr leicht zu entfernen sind. — Das Vermahlen der Kohle ist dem Kesselbesitzer eine lästige Zugabe; trotzdem würde er sich damit abfinden, wenn nur die Kohle unter allen Umständen mahlfähig wäre. Hier liegt die Schwierigkeit in dem Umstande, dass die Kohle meistens nicht so trocken ist, um fein gemahlen und gesiebt werden zu können. Die künstliche Trocknung wird zur Nothwendigkeit, und diese ist im kleinen Maassstabe in den seltensten Fällen vortheilhaft durchzuführen. Wenn man also bei jedem kleinen

Kesselbetriebe Einrichtungen zum künstlichen Trocknen und Vermahlen der Kohlen treffen müsste, dann würden die Nebenkosten höher ausfallen als der mit der Kohlenstaubfeuerung erzielte Gewinn. Grabau ist deshalb der Meinung, dass die Errichtung grosser Kohlenmühlen eine Nothwendigkeit ist, um den Kesselbesitzern billigen Kohlenstaub liefern zu können. Das Hauptanwendungsgebiet der Kohlenstaubfeuerungen wird sich zunächst auf grössere Städte beschränken, die Werth darauf legen, Rauchentwickelung zu verhindern, und in solchen Städten müsste mit der Errichtung von Kohlenmühlen vorgegangen werden, um die allgemeinere Anwendung der Kohlenstaubfeuerung zu ermöglichen. Grosse Anlagen haben keine Veranlassung, Kohlenstaubfeuerungen anzulegen; ihr Gebiet sind kleinere Anlagen in grossen Städten. — Von anderen Seiten wird dazu bemerkt, die Ausmauerung der Flammrohre werde rasch zerstört.

Rauchentwickelung bei ungleichmässiger Feuerung in chemischen und verwandten Industrien. Le Neve Foster (J. Ch. Ind. 1895, 9) weist auf die Unmöglichkeit hin, bei ungleichmässigem Betriebe und dementsprechender Feuerung die Entwickelung von Rauch ganz zu vermeiden. Er führt eine Reihe von Beobachtungen bei Schornsteinen in England an. Dort bestehen fast in jeder Stadt verschiedene Vorschriften über die Dauer der zulässigen Rauchentwickelung in einer bestimmten Zeit.

Rauchbelästigung. Die Commission zur Prüfung und Untersuchung von Rauchverbrennungs-Vorrichtungen, welche i. J. 1892 auf Veranlassung des preuss. Ministers für Handel und Gewerbe gebildet worden war, hat am 25. April 1896 eine Eingabe an den Minister gerichtet, welche nach Fortlassung der Eingangs und Schlusses lautet:

Die bisherigen Verhandlungen haben ergeben, dass in Uebereinstimmung mit den im Erlass Euer Excellenz vom 27. April 1890 niedergelegten Erwägungen die Commission es nicht für angängig hält, zur Erreichung rauch- und russfreier Verbrennung bestimmte Feuerungseinrichtungen vorzuschreiben. Denn die bisher bekannten Einrichtungen, zum grössten Theil neueren und selbst allerneuesten Datums, sind keineswegs so vielseitig erprobt und bewährt, dass man mit gesichertem Erfolg ihre allgemeine Anwendung anordnen könnte, und selbst wenn es der Fall wäre, müsste die Erwägung, dass die zwangsweise Einführung einer oder einiger Feuerungen dem weiteren Fortschritt der erfinderischen Thätigkeit auf diesem Gebiete das grösste Hemmniss bereiten würde, diesen Weg als ungangbar erscheinen lassen. Dagegen ist die Commission zu der Ueberzeugung gelangt, dass es gegenwärtig bereits eine grössere Zahl von Dampfkesselfeuerungen gibt, welche so betrieben werden können, dass durch die aus dem Schornstein entweichenden Verbrennungsproducte Belästigungen oder gar Gesundheitsschädigungen des Publikums ausgeschlossen sind, und dass deshalb die Aufsichtsbehörden veranlasst werden sollten, gegen das ein solches Maass überschreitende Rauchen der Schornsteine einzuschreiten. Freilich wurde dabei zugleich betont, dass diese Einwirkung der Behörden mit grosser Vorsicht, gebotenenfalls auch mit Schonung und durch geeignete, technisch erfahrene Organe, als welche in erster Linie die Ingenieure der Dampfkessel-Ueberwachungsvereine berufen erscheinen, erfolgen müsse, um nicht durch Störung des gewerblichen Lebens grosse wirthschaftliche Nachtheile herbeizuführen. Nicht zweckmässig erscheint es, in solchen Dingen überall und vollständig das höchste Maass der möglichen Leistung

zu verlangen; nicht allein wird man die Ansprüche auf Rauchverminderung je nach den örtlichen Verhältnissen verschieden bemessen, sondern auch überall, selbst inmitten der Städte, sich mit der Erreichung eines etwa mit „rauchschwach“ zu bezeichnenden Zustandes begnügen sollen. Diese vorsichtige Beschränkung dürfte auf dem fraglichen Gebiet schon deshalb unabweisbar sein, weil, wie die Erfahrung gelehrt hat, in Bezug auf vortheilhafte Ausnutzung des Brennstoffes die rauchschwache Feuerung der gänzlich rauchfreien in der Regel überlegen ist, so dass es vom wirthschaftlichen Standpunkt nicht empfohlen werden kann, letztere durchaus zu erstreben.

Feuerung für flüssige Brennstoffe. Nach J. S. Zerbe (D. R. P. Nr. 87 714) ist ein Rost mit aus dreieckigen Rillen gebildeter Oberfläche derart in den Feuerraum eingebaut, dass die gegen den Rost geschleuderten, sich fächerartig über die ganze Rostfläche ausbreitenden Oelstrahlen von den vorderen, schräg stehenden Flächen der Rillen in fein zerstäubtem Zustande gegen die Heizfläche des Kessels geworfen werden, während durch den Rost hindurchgehende, zwischen den Rillen ausmündende Kanalreihen die zur völligen Verbrennung erforderliche Luft zuführen. Die Rillen der Rostoberfläche sind durch an einander geschichtete Reihen schräg gestellter, gebrannter Steine gebildet, die auf einem Tragrost ruhen und auf ihrer vorderen Fläche mit kurz oberhalb der oberen Kante der Rückenfläche des benachbarten Steines auslaufenden Luftzuführkanälen versehen sind. — Entsprechende Feuerungen von Ch. H. Bachy (D. R. P. Nr. 84 758), — G. C. Venini (D. R. P. Nr. 86 782), — J. S. Elkins (D. R. P. Nr. 86 837).

Dampfkesselfeuerung mit Braunkohlentheer. Auf der Chlorkaliumfabrik am Achenbachschachte des Königlichen Salzbergwerkes zu Stassfurt steht eine Generatoranlage zur Vergasung erdiger Braunkohlen im Betriebe, in deren Gasleitungskanälen sich Theer und Wasser condensiren. Die periodische Entfernung beider Stoffe und die Verwerthung des Theeres zur Befeuerung eines Dampfkessels geschieht dort neuerdings in folgender Weise: In der Nähe der mit Generatorgas geheizten Kessel ist ein cylindrischer Behälter in Höhe des Kesselmauerwerkes stehend angeordnet. Durch Auspumpen des Behälters (durch Anschluss an eine vorhandene Luftpumpe) wird aus dem Hauptgasleitungskanal das Wasser- und Theergemisch angesaugt. Die Trennung beider Stoffe erfolgt durch Erwärmen, welches durch eine in dem Behälter eingebaute und mit dem Abdampf der Speisepumpe geheizte Schlange bewirkt wird. Das schwach ammoniakalische Wasser wird alsdann unten abgezogen und der Theer in einen über den Dampfkesseln aufgestellten Kasten abgelassen. Aus letzterem wird derselbe alsdann durch ein Gabelrohr zwei in der Oeffnung für die Gaszuführungsdüse eines Kessels eingebauten Körting'schen Theerzerstäubern zugeführt und in dem mit feuerfesten Steinen ausgesetzten Wellflammrohre von 1,2/1,3 m Durchmesser durch ein Feuer von alter Putzwolle zur Entzündung gebracht. Der Theer verbrennt mit einer blendend weissen, nicht sehr langen Flamme ohne Rauchentwickelung. Der mit Theer geheizte Kessel hatte etwa die doppelte Verdampfung der mit Generator-

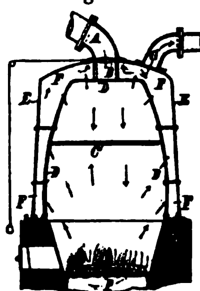
gas gefeuerten. Der Kohlensäuregehalt der Rauchgase betrug 15 bis 18 Proc., die Temperatur derselben vor dem Essenschieber nur 220°. (Z. Bergh. 1896, 201.)

Naphtaheizung der Lokomotivkessel in Russland beschreibt E. Brückmann (Z. Ingen. 1896, 1357).

Ofen zum Verbrennen von Strassen- und Hausabgängen von G. Watson (D. R. P. Nr. 85037), — W. Horsfall (D. R. P. Nr. 88660), — G. Christiani (D. R. P. Nr. 87446), — M. Hempel (D. R. P. Nr. 83365).

Müllverbrennungsofen der Société Générale des Travaux Sanitaires (D. R. P. Nr. 84467). Durch das mit Klappe *B* (Fig. 23) versehene Rohr *A* wird der Müll in die mit vielen Löchern ausgestattete Kuppel *D* befördert und fällt zwischen die Stäbe *C* hindurch in das auf Rost *P* entwickelte Feuer. Die Kuppel *D* ist von einem cylindrischen Blechkörper *E* umgeben, der luftdicht mit seinem unteren Flansch auf dem Mauerwerk *M* befestigt ist. Aus dem zwischen *D* und *E* befindlichen Hohlraum *F* werden die Verbrennungsgase durch Rohr *G* behufs ihrer Reinigung von Asche und Russ vermittels eines Ventilators durch Wasser getrieben, dem man einen Zusatz von Kalkmilch oder Lauge gibt, um seine Fähigkeit, Gase zu absorbiren, zu verbessern.

Fig. 23.



Das Verfahren, Gase, Flammen oder Wärme in Räumen zurück- oder von Räumen abzuhalten von F. E. Gätcke (D. R. P. Nr. 86781) besteht darin, dass man Luft, andere Gase oder Dampf unter Druck vor den Gasen, Flammen oder Wärmequellen vorbeistreichen lässt.

Schützen der vom Feuer berührten Metalltheile von Feuerungen. Nach W. Lönholdt (D. R. P. Nr. 88266) wird, um die vom Feuer berührten Metalltheile von Feuerungen gegen Abbrennen, Ansätze und Wärmeverluste zu schützen, auf die zu schützenden Flächen eine Art Email aufgetragen, welches sich in der Hitze mit dem Material derart verbindet, dass es auf demselben eine unzerstörbare Kruste bildet. Diese emailartige Schutzmasse setzt sich aus Kieselguhr, Wasserglas, Graphit und ähnlichen Stoffen zusammen. Als zweckmässig hat sich folgende Mischung erwiesen:

50 g Kieselguhr (Zinnasche oder Borsäure),
200 g Graphit,
20 g Eisenocker,
0,75 *l* 5proc. Natronwasserglas und
0,05 *l* destillirtes Wasser.

Ofen für Kohle und Gas von A. Stecke (D. R. P. Nr. 86092). Dauerbrandöfen von O. Keidel (D. R. P. Nr. 86131 u. 86784), — M. Lang (D. R. P. Nr. 86194), — G. A. Kiefer (D. R. P. Nr. 84760),

— Füllofen von G. Köhler (D. R. P. Nr. 87 238), — H. Sauer (D. R. P. Nr. 84 942), — H. Ostermann (D. R. P. Nr. 84 488), — F. Kegler (D. R. P. Nr. 86 910), — W. Dönne (D. R. P. Nr. 85 674), — A. Voss (D. R. P. Nr. 84564), — F. Schramm (D. R. P. Nr. 84 622).

Zimmeröfen von G. Suter-Blösch (D. R. P. Nr. 84 529), — R. Hess (D. R. P. Nr. 83 678), — K. Krebs (D. R. P. Nr. 83 714), — G. Becker (D. R. P. Nr. 88 073), — W. Lönholdt (D. R. P. Nr. 83 366), — A. Rincklake (D. R. P. Nr. 83 877), — P. Maruschke (D. R. P. Nr. 84 881), — E. Haas (D. R. P. Nr. 83 702), — H. Ziegler (D. R. P. Nr. 83 707), — Schornsteinaufsatz von H. Hüller (D. R. P. Nr. 87 466), — H. Platz (D. R. P. Nr. 84 022), — H. John (D. R. P. Nr. 87 716), — A. Hellerich (D. R. P. Nr. 87 763), — J. Fleischer (D. R. P. Nr. 86 601).

Wärmeabgabe von Heizkörpern nach Ritschel (Gesunding. 1896, 327). Der Versuchsraum war von einem zweiten Raum wie von einer Glocke umschlossen; die Erwärmung des inneren Raumes konnte dadurch geregelt werden, dass der äussere Raum mehr oder weniger erwärmt wurde. Der erste Theil der Versuche erstreckte sich auf Warmwasser-Heizkörper. Es wurde das Gewicht der Wassermenge Q bestimmt, welche während der Versuchszeit den Heizkörper durchfloss, und ihre Eintritts- und Austrittstemperatur t_e und t_a gemessen. Daraus berechnet sich, wenn c die specifische Wärme des Wassers bedeutet, die an den Heizkörper abgegebene Wärmemenge $W = Q\,c\,(t_e - t_a)$. Der Durchgangscoëfficient k lässt sich nun aus der Formel $W = F \cdot k \left(\frac{t_e + t_a}{2} - \frac{t_1 + t_2}{2}\right)$ bestimmen, worin t_1 die Eintritts-, t_2 die Austrittstemperatur der Luft am Heizkörper, F die Fläche des Heizkörpers darstellt. Die Messung der Lufttemperatur t_1 und t_2 erwies sich als ausserordentlich schwierig. Dagegen liess sich zwischen der Zimmertemperatur t_z und den Temperaturen t_e, t_a, t_1, t_2 durch Versuche eine Beziehung feststellen, welche durch die Formel $\frac{(t_e + t_a) - (t_1 + t_2)}{t_e + t_a - 2\,t_z} = \frac{1}{1{,}3}$ ausgedrückt wird. Dadurch kann man die obige Gleichung auf die Form $W = F \cdot k_1 \left(\frac{t_e + t_a}{2} - t_z\right)$ bringen, worin k_1 der für diese Formel gültige Durchgangscoëfficient ist. Dieser ist nicht constant, sondern ändert sich sowohl mit t_z wie mit der mittleren Wassertemperatur $t_e + t_a$. Der Einfluss der ersten Grösse lässt sich vernachlässigen, die Abhängigkeit von der mittleren Wassertemperatur lässt sich angenähert durch eine Gerade ausdrücken. — Diese theoretischen Betrachtungen lagen auch den Versuchen an Dampfheizkörpern zu Grunde. Die durch den Heizkörper übertragene Wärmemenge W wurde als Differenz des gesammten Wärmeverlustes W_2 im Heizkörper und in der Leitung und des Verlustes in der Leitung W_1 nach Ausschaltung des Heizkörpers

bestimmt. Jede dieser Wärmemengen setzt sich im wesentlichen zusammen aus der durch Condensation freigewordenen Wärme Q . ϱ, worin Q die Condenswassermenge, ϱ die latente Wärme des Dampfes ist, und der durch Abkühlung des Condenswassers von der Temperatur t_p auf t_d verbrauchten Wärme Q . c . (t_p — t_d), wobei c die specifische Wärme des Wassers bedeutet. — Es ergab sich, dass sich die Wärmeabgabe bei wagerechten Röhren desto kleiner erweist, je mehr das Verhältnis des äusseren Durchmessers zum inneren wächst. Das gilt auch bei mehrfach auf einander liegenden Röhren. Daher sind bei wagerechten Röhren die niedrigen Spiralen von geringem Durchmesser vorzuziehen. Bei senkrechten Röhren nimmt die Wärmeabgabe mit wechselndem Durchmesser zu. Bei senkrechten Plattenheizkörpern ist der Durchgangscoëfficient sehr hoch. Die Radiatoren stehen hinter glatten senkrechten Heizflächen zurück, an einander liegende Radiatoren noch mehr als einfache. Gerippte Heizflächen sind wesentlich schlechter als glatte. Jedenfalls empfiehlt es sich nicht, die Rippen höher als 5 cm zu nehmen. Von allen Elementenheizkörpern sind die mit in einander greifenden Rippen am wenigsten gut. Die Wärmeabgabe für 1 k Eisen schwankt bei den verschiedenen Constructionen zwischen 7,43 und 19. — Bei Versuchen mit Verkleidung der Heizkörper durch Gitter ergab sich, dass bei genügend grosser Gittereinlage in der Decke die Wärmeabgabe nicht wesentlich beeinflusst wird; wenn jedoch die Decke geschlossen wurde, so war die Verminderung der Wärmeabgabe nicht unbeträchtlich. Der Farbenanstrich ist nicht von hoher Bedeutung. — Die Geschwindigkeit des Wassers hat einen grossen Einfluss, und zwar nimmt mit ihrer Steigerung die Wärmeabgabe bis zu einer gewissen Grenze zu, um alsdann wieder hinabzugehen. Die Steigerung der Geschwindigkeit der vorbei streichenden Luft hat natürlich eine Erhöhung der Wärmeabgabe zur Folge.

Zündmittel und Flammenschutz.

Bei Herstellung einer Zündmasse für Streichhölzer will M. M. Rotten (D. R. P. Nr. 86 203) zwar ebenfalls Phosphor und chlorsaures Kali im Gemisch miteinander verwenden, jedoch die Verbrennungsgeschwindigkeit so vermindern, dass auch der Draht mit Sicherheit entzündet wird. Es hat sich nämlich herausgestellt, dass man einen Theil des chlorsauren Kalis durch das im Handel vorkommende Calciumplumbat ersetzen kann und dass in dieser Mischung das Plumbat eine ähnliche Wirkung wie chlorsaures Kali ausübt, indem es Sauerstoff abgibt. Nur findet die Zersetzung des Plumbats erheblich langsamer als diejenige des Chlorats statt, und bei der Verwendung eines Gemisches beider Stoffe wird daher auch die Entzündungsgeschwindigkeit je nach der Menge des zugesetzten Plumbats mehr oder weniger verringert. Es lassen sich leicht Mischungsverhältnisse finden, bei denen die Verbrennung hinreichend verzögert wird, um unter allen Umständen auch den Draht

zu entzünden. Eine nach obigem Verfahren hergestellte brauchbare Zündmasse ist beispielsweise:

15	Th.	Kaliumchlorat,
0,5	„	Schwefel,
4	„	Calciumplumbat,
4	„	Terra de Sienna,
2	„	Glas,
1,5	„	amorpher Phosphor,
1,5	„	Gummi (Klebstoff).

Gummi, Glas und Terra de Sienna können in der vorstehenden Mischung auch durch andere gleichartige Stoffe ersetzt werden, und der Schwefel kann unter Umständen gänzlich fortgelassen werden.

Um amorphen Phosphor als Ersatz für gelben Phosphor zur Herstellung von Zündmassen u. dgl. geeignet zu machen, wird nach M. Bals (D. R. P. Nr. 89 700) amorpher Phosphor in geschmolzenen Schwefel eingerührt oder mit pulverisirtem Schwefel bezw. Schwefelblüthe bis zum Schmelzen des Schwefels oder etwas über den Schmelzpunkt desselben, jedoch nicht bis zum Eintritt einer chemischen Verbindung mit dem Schwefel, erhitzt. Das Mischungsverhältniss der Schwefels zu amorphem Phosphor kann verschieden gewählt werden, so dass man auf 100 Th. Schwefel 5 bis 150 und mehr Th. amorphen Phosphor nehmen kann. Zu Zündmassen eignet sich am besten das Verhältniss von 100 Th. Schwefel und etwa 50 bis 150 Th. amorphen Phosphor. Das entstandene Mischungsproduct kann dann nach Erkalten gefahrlos gepulvert und beliebig verarbeitet bezw. verwendet werden. Der Schwefel kann für sich allein oder mit Beimengungen verwendet werden. Diese durch Schmelzen erreichte innige Vereinigung des amorphen Phosphors mit Schwefel ermöglicht es, dass das erhaltene Gemenge für sich oder mit nicht explosiven Stoffen gemischt, wenn entzündet, sehr langsam verbrennt, bei Mischung mit chlorsaurem Kali, Glas und anderen zu Zündmassen verwendeten Chemikalien und Bindemitteln eine ruhig, an allen Flächen durch einfaches Reiben u. dgl. entflammende Zündmasse gibt. Die Verbindung ist auch zu Reibflächen verwendbar (für schwedische Hölzchen).

Füllen von Zündholzrahmen mittels eines Luftstromes nach Continental Match Co. (D. R. P. Nr. 87 529). — Maschine zur Herstellung von Wachsstreichhölzern nach Diamond Match Comp. (D. R. P. Nr. 89 164).

Maschine zum Präpariren von Zündhölzchen von G. Giesler (D. R. P. Nr. 89 509) besteht im wesentlichen aus einer rotirenden Trommel, welche die zu präparirenden Zündhölzchen reihenweise und in radialer Richtung empfängt und dieselben nach einander an der Paraffinmasse und an der Zündmasse vorbeiführt und schliesslich vor dem selbstthätigen Abgeben durch einen Trockenraum hindurchleitet.

Vorrichtung zum Einspannen von Zündhölzchen nach B. Koebcke (D. R. P. Nr. 84 176). — Vorrichtung zum Aus-

schneiden von Streichholzspänen von L. H. Montross (D. R. P. Nr. 88 622); — Herstellung und Schneiden von Zündhölzern nach Diamond Match Comp. (D.R.P.Nr. 85 899, 89 165 u. 89 166); — Schneiden von Zündstäbchen aus Pappenstreifen von Ch. Noël (D. R. P. Nr. 88 020). — Zündholzeinlegemaschine von J. Klingler (D. R. P. Nr. 84 617), — Forsviks Aktiebolag (D. R. P. Nr. 85 375).

Zündhölzer. Nach Th. Schlösing (C. r. 121, 331) ist es sehr schwer für die Herstellung von Zündhölzern den Phosphor durch ungiftige Stoffe zu ersetzen.

Selbstentzündung. Um die Fähigkeit von Oelen, sich auf Baumwolle selbst zu entzünden, schnell zu prüfen, benutzt W. Mc. Mackey (J. Chemical 1895, 940) folgenden Apparat: Eisendrahtgaze von etwa 12 cm Breite wird aufgerollt und durch Kupferdraht zusammengehalten. Innerhalb der Rolle befinden sich 7 g Watte, welche zuvor mit 14 g des zu untersuchenden Oeles getränkt sind. Das Ganze wird aufrecht in einen auf 100° erwärmten Wassertrockenschrank, dessen Thermometer in die Baumwolle taucht, gebracht. Mittels je einer Oeffnung oben und unten am Trockenschrank lässt man langsam Luft durch denselben streichen. Bemerkt man eine rasche Temperaturzunahme, oder steigt das Thermometer bereits innerhalb der ersten zwei Stunden auf über 200°, so findet häufig eine freiwillige Entzündung statt. Zu den leicht entzündlichen Oelen gehört z. B. das Baumwollsamenöl, während neutrales Olivenöl nur eine äusserst geringe Temperaturerhöhung hervorruft.

Ueber eine freiwillige Entzündung eines Gemenges von Eosin und Mennige berichtet M. Alsberg (J. Chemical 1895, 947). Die Entzündung erfolgte, als der Lack in Fässer verpackt wurde. Durch den Luftzug wurde ein Theil verstäubt und durch einen etwa 1,5 m entfernten Gasbrenner zur Explosion gebracht, die sich der gesammten Masse mittheilte. Seit Einführung des elektrischen Lichtes haben sich diese freiwilligen Entzündungen nicht wiederholt.

Neue Bücher.

S. Aisinmann: Taschenbuch für Mineralöl-Industrie. (Berlin, Julius Springer.) Pr. 7 M.

Eine kurze Beschreibung der Herstellung und Untersuchung der Mineralöle, welche Chemikern der Mineralölindustrie empfohlen werden kann.

Ferd. Fischer: Die chemische Technologie der Brennstoffe. (Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn.)

Die vorliegende 3. Lieferung dieses Buches enthält kurz die für die Brennstoffverwerthung wichtigen Angaben über Wärmetönung. Dann werden Holz, Torf und Mineralkohlen eingehend besprochen, besonders ausführlich die Kohlenstatistik und die Kohlenchemie. (Vergl. Chem. Industrie 1896, 232.)

Im Abschnitt Kohlenbildung (S. 564) werden die Ansichten der einzelnen Autoren möglichst so wiedergegeben, wie sie von ihnen veröffentlicht wurden, um eine streng objective Darstellung zu bieten.

R. Lambrecht: Eine Kohlenstaub-Explosion in Anina (Süd-Ungarn). (Leipzig, Arthur Felix 1896.)

Fr. Pietzsch: Der Fabrikschornstein. Ein Hand- und Hilfsbuch für Berechnung und Entwurf gemauerter Schornsteine. Mit 43 Tabellen und 16 Tafeln Zeichnungen. (Graz und Gerlach, Freiberg.) Preis 12 M.

W. Scheithauer: Die Fabrikation der Mineralöle und des Paraffins aus Schweelkohle, Schiefer u. s. w., sowie die Herstellung der Kerzen und des Oelgases. (Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn.) Pr. 15 M.

Nach Besprechung der Rohstoffe, des Schweelereibetriebes und der Producte der trocknen Destillation folgt die Beschreibung der Destillation und Weiterverarbeitung des Theeres, sowie die Paraffinfabrikation. Sehr eingehend wird nun die Laboratoriumsarbeit und die Kerzenfabrikation (waren hier wirklich 4 photogr. Tafeln erforderlich?), schliesslich das Oelgas beschrieben. Verf. war in der glücklichen Lage, überall die Erfahrungen der bekanntlich musterhaft eingerichteten und geleiteten Fabrik Webau, sowie die Angaben verschiedener Fachmänner zu verwerthen, und so ein Buch zu schaffen, wie wir es auf diesem Gebiete in gleicher Zuverlässigkeit der technischen Angaben noch nicht besitzen.

O. Simmersbach: Grundlagen der Koks-Chemie. (Berlin, Julius Springer.) Pr. 2,40 M.

Verf. gibt zunächst einen kurzen geschichtlichen Ueberblick über die Kokschemie, bespricht dann die Verkokungsfähigkeit, den Verkokungsprocess, die chemische Zusammensetzung und die physikalischen Eigenschaften des Koks. Die Zusammenstellung ist zwar keineswegs vollständig, sie enthält aber manche beachtenswerthe Angaben, so dass die kleine Schrift Fachleuten empfohlen werden kann.

J. Swoboda: Die Entwickelung der Petroleum-Industrie in volkswirthschaftlicher Beleuchtung (Tübingen, H. Laupp'sche Buchhandlung). Pr. 4,60 M.

Verf. bespricht ausführlich die Entwickelung der Petroleum-Industrie in den einzelnen europäischen Staaten und in Amerika, dann das Petroleum-Welt-Kartell. Das Buch verdient allgemeine Beachtung, besonders aber wird es denen nützlich sein, welche mit Mineralölen zu thun haben.

Taschenbuch für Braunkohlen-Interessenten des nordwestlichen Böhmens. II. Jahrg. Mit Uebersichtskarten der Braunkohlenbecken von Aussig-Komotau und Eger-Carlsbad. (127 S. Teplitz.) Pr. 2 M.

R. P. Rothwell: The Mineral Industry, its Statistics, Technology and Trade in the United States and other Counties to the End of 1894. (New York and London, The Scientific Publishing Comp.) Pr. 5 Doll.

Eine sehr empfehlenswerthe Statistik des amerikanischen Berg- und Hüttenwesens.

Statistik.

Uebersicht über die Ergebnisse des Steinkohlenbergbaues in Preussen im Jahre 1895, verglichen gegen das Jahr 1894.

(Nach den Ermittelungen bis zum 1. März 1896.)

Oberbergamtsbezirk	Im Jahre 1895				Im Jahre 1894			
	Betriebene Werke	Förderung t	Absatz t	Arbeiterzahl	Betriebene Werke	Förderung t	Absatz t	Arbeiterzahl
Breslau	70	21 943 540	19 915 975	72 241	76	20 891 381	19 046 908	71 565
Halle	2	8 831	6 592	46	2	7 410	6 229	46
Clausthal	7	549 298	517 013	3 451	9	538 976	515 274	3 445
Dortmund	160	41 145 745	41 167 469	154 699	162	40 613 073	40 587 485	152 638
Bonn	25	8 973 991	8 814 173	40 271	26	8 593 229	8 374 667	39 730
Zusammen	264	72 621 405	70 421 222	270 708	275	70 644 069	68 530 563	267 424

Uebersicht über die Ergebnisse des Braunkohlenbergbaues in Preussen im Jahre 1895, verglichen gegen das Jahr 1894.

(Nach den Ermittelungen bis zum 1. März 1896.)

Oberbergamtsbezirk	Im Jahre 1895				Im Jahre 1894			
	Betriebene Werke	Förderung t	Absatz t	Arbeiterzahl	Betriebene Werke	Förderung t	Absatz t	Arbeiterzahl
Breslau	33	475 867	376 673	1 275	31	478 333	363 318	1 257
Halle	272	17 651 182	14 128 200	24 905	285	15 777 245	12 685 600	24 041
Clausthal	26	392 170	335 962	1 251	26	326 104	279 455	1 086
Bonn	39	1 607 177	965 000	2 709	43	1 180 890	797 510	2 273
Zusammen	370	20 126 396	15 805 835	30 140	385	17 762 572	14 125 883	28 657

Königreich Sachsen förderte im Jahre 1894 4 123 227 t Steinkohlen und 918 589 t Braunkohlen.

Bayern förderte im Jahre 1895 496 894 t Steinkohlen und 6423 t Braunkohlen.

Oesterreichs Kohlenproduction im Jahre 1894:

	Steinkohlen	Braunkohlen
Böhmen	3 709 798 t	14 038 881 t
Niederösterreich	52 537	1 873
Mähren	1 368 638	126 035
Schlesien	3 740 959	552
Steiermark	359	705 392
Galizien	700 660	49 100

	Steinkohlen	Braunkohlen
Oberösterreich	—	374 502 t
Kärnten	—	82 135
Tirol	—	16 543
Krain	—	231 435
Dalmatien	—	65 320
Istrien	—	85 584

Bosnien und Herzegowina lieferten:

1892	85 449 t Braunkohlen,
1893	122 397

Kohlenproduction Frankreichs in den Jahren 1894 und 1895.

I. Steinkohle.	1894	1895
Nord und Pas-de-Calais	15 616 151 t	16 276 745 t
Loire	3 363 662	3 492 815
Bourgogne und Nivernais	2 061 568	2 058 672
Gard	2 059 961	1 980 913
Tarn und Aveyron	1 479 210	1 476 666
Bourbonnais	1 097 716	1 119 950
Auvergne	385 581	410 512
Vosges méridionales (südl. Vogesen) .	225 144	225 666
Alpes occidentales (westl. Alpen) . .	176 760	212 557
Hérault	151 101	208 103
Creuse und Corrèze	201 760	204 042
Orrest	145 511	134 635
	26 964 125	27 801 276
II. Braunkohle.		
Provence	405 608 t	390 158 t
Comtat	26 239	25 112
Vosges méridionales	11 735	10 999
Sud-Orrest	7 562	7 585
Haut-Rhône	1 567	837
Yonne	69	72
	452 780	434 763
Torf	131 717 t	

Kohlenproduction Spaniens 1894 und 1895.

Provinzen	1894	1895
I. Steinkohle.		
Asturien	974 952 t	1 031 240 t
Cordova	268 221	283 600
Palencia	152 563	142 970
Cuidad Real	102 296	117 000
Sevilla	80 466	107 507
Léon	36 186	50 000
Gérone	44 390	42 000
Bourgos und Logroño .	200	250
	1 659 274	1 774 567
II. Braunkohle.		
Balearen	21 743	20 000
Barcelona	10 535	11 000
Guipuzcoar	9 166	9 000
Lerida	4 383	4 000
Santander	809	?
Teruel	739	?
Andere Provinzen . . .	1 085	1 000
	48 460	?

Steinkohlenförderung Englands im Jahre 1894 (Tons à 1016 k):

Kohlenfeld	Steinkohlen
Schottische Kohlenfelder	21 481 554
Nördliches Kohlenfeld	42 098 123
Yorkshire- „	41 736 583
Lancashire- und Cheshire-Kohlenfeld	23 907 620
Midland-Kohlenfeld	18 252 158
Kleine besondere Kohlenfelder . .	4 119 774
Nordwales-Kohlenfeld	3 150 765
Südwales- „	33 418 344
Irische Kohlenfelder	112 604
Zusammen	188 277 525 Tons = 192 289 965 t

Steinkohlen in Deutsch-Ostafrika; nordwestlich von Nyassa sind neuerdings Steinkohlenlager aufgefunden.

Transvaal lieferte im Jahre 1895 1 152 206 t Kohlen.

Neuschottland förderte im Jahre 1895 2 689 245 t Steinkohlen.

Ostindien lieferte im Jahre 1895 3 065 500 engl. Tonnen Steinkohlen.

Oesterreich lieferte im Jahre 1894 111 930 t Erdöl und 6743 t Erdwachs.

Erdöl. Die Petroleumproduction der Vereinigten Staaten liefern 4 grosse Oelfelder. 1) Das Appalachische Oelfeld (Pennsylvanien', New-York, West-Virginia, Ost-Ohio); 2) Lima-Indiana; 3) Florence, Colorado; 4) Süd-Californien. Die Production eines jeden dieser Felder, sowie die Gesammtproduction der Vereinigten Staaten, war für 1893 und 1894:

Petroleumproduction in den Vereinigten Staaten.
(1 Barrel = 42 amerik. Gallonen = 160 *l*).

Felder	1893 Barrel		1893 hl	1894 Barrel		1894 hl
Appalachisches Oelfeld .	31 365 890	=	50 185 424	30 783 424	=	49 253 478
Lima-Indiana	15 982 097	=	25 571 355	17 296 510	=	27 674 416
Florence, Colorado . .	594 390	=	951 024	515 746	=	825 194
Southern California . .	466 179	=	745 886	705 969	=	1 129 550
Kansas	—		—	40 000	=	64 000
Wyoming	—		—	2 369	=	3 790
Andere	4 110	=	6 576	498	=	797
	48 412 666	=	77 460 265	49 344 516	=	78 951 225

62,4 Proc. von allem Petroleum, welches 1894 in den Vereinigten Staaten producirt wurde, stammte von dem Appalachischen Oelfeld. Dieses Feld enthält alles Oel producirende Gebiet in New-York, Pennsylvanien, West-Virginien und Ost-Ohio und das bereits erschlossene oder demnächst zu erschliessende Gebiet im östlichen Kentucky, östlichen Tennessee, Alabama und Georgia. Die Gesammtproduction der Vereinigten Staaten seit der Erbohrung der Drakequelle bei Titusville im J. 1859 bis zu Ende 1894 betrug 656 725 260 Barrels = 1 050 760 416 hl. Von diesen producirte Pennsylvanien 497 512 870 Barrels = 796 020 592 hl; West-Virginia 29 059 479 Barrels = 46 495 166 hl; das östliche Ohio, Mecca-Belden eingeschlossen 11 441 653 Barrels = 18 306 645 hl; Kentucky und Tennessee 221 013 Barrels = 353 621 hl, das Appalachische Oelfeld insgesammt 538 235 015 Barrels = 861 176 024 hl, während die Gesammtproduction aller anderen Districte, Lima-Indiana mit inbegriffen, 118 490 245 Barrels = 189 584 392 hl betrug.

II. Gruppe.

Chemische Metallurgie.

Eisen.

a) *Untersuchungsverfahren.*

Manganbestimmung im Roheisen. F. Ulzer und J. Brüll (M. Gewerb. 1895, 312) erhielten bei Oxydation des Manganoxyduls zu Uebermangansäure zu niedrige Zahlen, weil die Uebermangansäure durch die Einwirkung der starken Säure (bei dem Weissmann'schen Verfahren ein verdünntes Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure, bei dem Schneider'schen Verfahren Salpetersäure allein) während der Zeitdauer der Filtration über das Asbestfilter schon zum Theil einer Zersetzung anheimfällt. So wurde z. B. bei dem Weissmann'schen Verfahren, nach welchem Bleisuperoxyd als Oxydationsmittel verwendet wird, während Schneider Wismuthtetroxyd zur Oxydation benutzt, festgestellt, dass bei verhältnissmässig kurz andauernder Einwirkung des Säuregemisches auf bekannte Mengen von Kaliumpermanganat in der Kälte schon verhältnissmässig bedeutende Mengen des letzteren, wie die Titration mit Eisendoppelsalzlösung zeigte, zerstört waren. Weitaus rascher geht die Zerstörung der Uebermangansäure beim Erwärmen vor sich. — Die auf der Abscheidung des Mangans als Mangansuperoxyd beruhende Hampe'sche Methode, bei welcher die Oxydation mit Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. unter Anwendung von Kaliumchlorat ausgeführt wird, lieferte zu niedrige Resultate, und das Verfahren, das Eisenoxyd aus der Lösung des Roheisens nach der Acetatmethode zu entfernen und im Filtrate durch Zusatz von Bromwasser bei Gegenwart von Natriumacetat das Mangan als Mangansuperoxyd zu fällen, besitzt einerseits den Nachtheil, dass oft die Ausfällung, der grossen Menge von basischem Eisenacetat halber, unvollständig ist, und andererseits bleiben nach einmaligem Kochen mit Bromwasser oft noch kleine Mengen Manganoxydulsalz in Lösung, welche im Filtrate neuerdings gefällt werden müssen und so die Methode umständlich gestalten. Weitaus besser liess sich in dieser Beziehung an Stelle des Bromwassers Ammoniumpersulfat verwenden, welches der etwa 0,1 g Mangan enthaltenden neutralen, vom

Eisenoxyd befreiten Lösung zugefügt und mit der Lösung aufgekocht wurde. Die Persulfatmenge beträgt für obige Manganmenge zweckmässig 10 g, welche Menge, in wenig Wasser gelöst, mit Aetznatron neutralisirt und der Lösung des Mangansalzes zugefügt wird. Nach dem Aufkochen, wobei die Lösung wieder sauer geworden ist, wird abermals neutralisirt und nochmals aufgekocht und das Mangansuperoxyd abfiltrirt. — Die nach Vortmann (J. 1890, 337) erhaltenen Resultate waren ziemlich genau, nur hat es sich gezeigt, dass nach dem erfolgten Ansäuren das Abtitriren des Jodüberschusses möglichst rasch vorgenommen werden muss, da im anderen Falle die Resultate zu niedrig ausfallen. Die einmal abtitrirte Jodzinkstärkelösung enthaltende Flüssigkeit färbt sich sehr rasch wieder blau. Beim Ansäuren soll der Säureüberschuss möglichst gering sein. — Sehr scharf übereinstimmende Resultate wurden nach der folgenden Methode erhalten: Die nach der Volhard'schen Vorschrift mit Zinkoxyd vom Eisenoxyd befreite, etwa 0,1 g Mangan enthaltende Lösung wird mit 20 cc einer 0,5 proc. Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt, Aetznatron zugefügt, so lange noch ein Niederschlag ausfällt, aufgekocht, erkalten gelassen, mit Oxalsäurelösung von bekanntem Gehalte versetzt, verdünnte reine Salpetersäure zugefügt (wenn kein zu grosser Alkaliüberschuss zur Fällung angewandt wurde, genügten 10 bis 20 cc [1 : 10]) und digerirt, bis sich der Niederschlag gelöst hat. Nach eingetretener Lösung wird bis nahe zum Kochen erhitzt, und der Oxalsäureüberschuss mit Permanganatlösung rücktitrirt. Aus der verbrauchten Oxalsäuremenge wird die Manganmenge berechnet, wobei zu berücksichtigen ist, dass die Manganfällung der Zusammensetzung $5 MnO_2 . MnO_7$ entspricht. Der Wasserstoffsuperoxydüberschuss, welcher zur Anwendung gelangt, ist in der alkalischen Lösung bei Gegenwart des Mangansuperoxydniederschlages durch kurz andauerndes Aufkochen völlig zerstört, so dass keine Gefahr vorhanden ist, dass nach dem Ansäuern noch Wasserstoffsuperoxyd einen Permanganatverbrauch bedingen könnte. — Es wurde auch versucht, die Manganbestimmung ohne vorherige Ausfällung des Eisenoxydes durch Zinkoxyd vorzunehmen; es ergab jedoch dieses Vorgehen weniger genaue Resultate, da der Endpunkt der Titration mit Kaliumpermanganat der Färbung der Eisenoxydsalzlösung halber nicht so gut kenntlich war. Jedenfalls wird sich dieses vereinfachte rasche Verfahren bei Ferromanganproben und bei manganreichen Spiegeleisenproben, wenn es sich mehr um Raschheit der Ausführung, als um einen sehr hohen Grad von Genauigkeit handelt, empfehlen, es wird jedoch für manganarme Eisensorten nicht zweckmässig zu verwenden sein. Bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure neben Oxalsäure zur alkalischen Flüssigkeit anstatt der oben erwähnten verdünnten Salpetersäure wurden stets zu niedrige Resultate erhalten. — Zur Auflösung der Eisenproben bewährte sich das von G. Weissmann angegebene Säuregemisch, bestehend aus 10 Vol. concentrirter Salpetersäure, 2 Th. concentrirter Schwefelsäure und 10 Th. Wasser; während des Eindampfens wurden noch 10 cc concentrirte Salzsäure zugefügt.

Zur Manganbestimmung empfiehlt Thomas (J. Amer. 17, 341) das Verfahren von Volhard: Schütteln mit Zinkstaub zur Entfernung des Eisens und Titration des Mangans mit Permanganat.

Zur Titerstellung von Chamäleonlösung versuchte H. v. Jüptner (Oesterr. Bergh. 1896, 14) Oxalsäure, Eisendoppelsalz und Stahl von bekannter Zusammensetzung. Darnach lieferte die Titerstellung mit Oxalsäure durchaus befriedigende Resultate. Die Titerstellung mit metallischem Eisen ohne vorhergehende Reduction mit Zink ergab in den meisten Fällen zu hohe Resultate (was auf theilweise Oxydation zurückzuführen ist), in einigen Fällen aber (namentlich bei höherem Kohlenstoffgehalte) doch auch niederere Werthe als jene mit Oxalsäure (möglicherweise infolge des Auftretens organischer, Chamäleon reducirender Verbindungen). Die Titerstellung auf metallisches Eisen nach erfolgter Reduction mit Zink ergab theils dieselben, theils höhere Werthe als ohne Reduction. Gegenüber der Titerstellung mit Oxalsäure liegen sie theils höher, theils tiefer als diese. Ob diese Unterschiede von Schwankungen in der Zusammensetzung des Eisens oder von unvermeidlichen Beobachtungsfehlern herrühren, ist nicht zu unterscheiden. Die Anwendung des Eisendoppelsalzes zur Titerstellung des Permanganats ist nur dann zulässig, wenn der Eisengehalt gewichtsanalytisch bestimmt und die Lösung des Salzes mit Zink reducirt wird.

Zinkbestimmung in Eisenerzen. Nach Kinder (Stahleisen 1896, 676) werden 5 g der Probe in einer geräumigen bedeckten Porzellanschale mit wenig Wasser aufgeschlämmt und mittels Salzsäure zur Lösung gebracht, der 20 bis 25 cc verdünnte Schwefelsäure (100 cc Schwefelsäure 1,84 spec. Gew. auf 200 cc Wasser) zugesetzt werden. Die Lösung wird eingedampft, bis die Schwefelsäure abraucht. Nach dem Erkalten löst man den Rückstand in Wasser und filtrirt den Niederschlag, welcher das schwefelsaure Blei enthält, ab. In das auf 300 bis 400 cc verdünnte Filtrat leitet man Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung, filtrirt etwa ausgeschiedenes Schwefelkupfer ab, und gibt zu dem Filtrat hiervon 25 cc von ameisensaurer Ammonlösung und 15 cc Ameisensäure hinzu. Wenn die Schwefelsäuremenge nicht grösser war, wie angegeben, so fällt bei etwaigem Zinkgehalt das Schwefelzink schön flockig und fast weiss nieder. Ist der Schwefelsäurezusatz erheblich grösser gewesen, so stumpft man den grössten Theil vor der Zugabe von ameisensaurem Ammon mit Ammoniak ab. Ist der Zinkgehalt ein bedeutender, so ist es rathsam, noch einige Zeit Schwefelwasserstoff in die erwärmte Lösung einzuleiten. War das erhaltene Schwefelzink schön weiss ausgefallen, so kann dasselbe nach dem Auswaschen mit schwach ameisensaurem Schwefelwasserstoffwasser in verdünnter Salzsäure gelöst und nach dem Verjagen des Salzsäureüberschusses mit kohlensaurem Natron gefällt als Zinkoxyd oder aber direct als Schwefelzink zur Wägung gebracht werden. Wenn das Schwefelzink der ersten Fällung dunkel gefärbt erscheint, so wird die salzsaure Lösung der Sulfide mit Ammoniak neutralisirt bis zur alkalischen Reaction, erwärmt, mit Ameisensäure angesäuert und 15 cc

freie Ameisensäure hinzugefügt und mit Schwefelwasserstoff gefällt, wie oben angegeben.

Zur Bestimmung des Schwefels im Eisen wird nach W. Schulte (Stahleisen 1896, 865) die Probe in verdünnter Salzsäure gelöst und das entwickelte Gas durch eine mit Essigsäure angesäuerte Lösung von essigsaurem Cadmium geleitet. Hierin bewirkt der freigewordene Schwefelwasserstoff eine Ausscheidung von Schwefelcadmium. Um dasselbe rasch in eine schnell abfiltrirbare, glühfähige und genau wägbare Verbindung überzuführen, wird es durch Zusatz eines concentrirten Gemisches von Kupfervitriollösung und Schwefelsäure sofort in Kupfersulfid umgesetzt, dies jetzt abfiltrirt, sachgemäss in Platinschälchen geglüht, das hierbei entstandene Kupferoxyd gewogen und der gesuchte Schwefel hieraus berechnet.

Bestimmung des Schwefels in weissem Gusseisen. — Fr. C. Phillips (Am. Chem. 27, Nr. 11) weist nach, dass bei der Einwirkung von Salzsäure auf kohlenstoffreiches Eisen keineswegs aller Schwefel in Schwefelwasserstoff übergeführt wird, dass vielmehr in nicht unbedeutender Menge auch schwefelhaltige organische Verbindungen entstehen, welche durch Oxydationsmittel nur schwer angegriffen werden. Unter den gasförmig entweichenden Bestandtheilen konnte Methylmercaptan und Methylsulfid mit ziemlicher Sicherheit nachgewiesen werden. Behandelte man die Wandungen des Entwickelungsgefässes, die Eisenchlorürlösung und den Silicatrückstand mit Alkohol und Chloroform, so hinterblieb nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine ölige Masse, welche in geeigneter Weise oxydirt, bestimmbare Mengen von Schwefelsäure abgab. Das Gasentwickelungsverfahren wird daher zu geringe Werthe für Schwefel liefern, falls man nicht folgende Vorsichtsmaassregeln beobachtet: Salzsäure von 1,12 spec. Gew. wird langsam zum Eisen hinzugefügt und gleichzeitig ein Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit geleitet. Die entwickelten Gase werden durch ein rothglühendes Verbrennungsrohr aus Porzellan, welches mit Platinfolie beschickt ist, getrieben, indem man dafür Sorge trägt, dass das Verbindungsrohr der Entwickelungsflasche und des Porzellanrohres bis zur Platinfolie reicht. Um alle organischen Schwefelverbindungen aus dem Entwickelungsgefäss auszutreiben, wird 2 bis $2^1/_2$ Stunde schwach gekocht. Nachdem die aus dem Porzellanrohr austretenden Gase durch eine Lösung von Brom in verdünnter Salzsäure geleitet wurden, lässt man sie in ein Gefäss von etwa 8 *l* Inhalt austreten, welches ebenfalls ein wenig der erwähnten Bromlösung enthält. Der Schwefel wird dann als Baryumsulfat bestimmt.

Jodometrische Methode zur Bestimmung des Phosphors im Eisen. Nach Ch. Fairbanks (Z. anorg. 13, 117) wird Molybdänsäure in saurer Lösung durch Jodwasserstoffsäure zu Mo_2O_5 reducirt, während in alkalischer Lösung das so erhaltene Reductionsproduct durch Normaljodlösung wieder oxydirt wird. Diese Reactionen können zur Bestimmung des Phosphors in Phosphormolybdaten ver-

wendet werden, und somit kann auch der Phosphor im Eisen, der nach Blair und Whitfield als $24 MoO_3 . P_2O_5 . 3(NH_4)_2O . 2H_2O$ gefällt wird, jodometrisch quantitativ bestimmt werden. Die Ammoniumphosphormolybdatniederschläge werden mit Jodkalium in starker Salzsäurelösung behandelt, und nach der Neutralisation mit Bicarbonat wird die reducirte Molybdänverbindung durch Jod wieder zu Molybdänsäure oxydirt. Ein Ueberschuss an Jod wird durch Arsenigsäure zurücktitrirt. Die Ausführung des Verfahrens ist analog wie bei der jodometrischen Bestimmung der Vanadinsäure. Es ist zu beachten, dass nur 0,5 g mehr Jodkalium angewendet werden darf, als die theoretische Menge beträgt, da sonst die Reduction weiter geht. Ebenso darf man das Kochen nicht fortsetzen, wenn das anfängliche Vol. von 40 cc auf 25 verringert ist.

Zur Bestimmung des Phosphors in Eisenerzen löst man nach Mixer (Eng. Min. 62, 5) die Probe, filtrirt und glüht den unlöslichen Rückstand, der nun in Säure löslich ist.

Bestimmung des Phosphors in titanhaltigen Eisenerzen. Nach J. Pattinson (J. Chemical 14, 443) bleibt beim Lösen in Salzsäure Eisenphosphotitanat ungelöst. Zur Abscheidung der Titansäure reducirt man das Eisenchlorid zu Chlorür und fällt die Phosphorsäure als Ferriphosphat aus, mit welchem auch die Titansäure sich ausscheidet; oder man versetzt die reducirte Lösung mit Alaun, fällt die Phosphorsäure als Thonerdephosphat und schmilzt den Niederschlag mit Natriumcarbonat; Aluminiumphosphat löst sich leicht in schmelzendem Natriumcarbonat. Bei der Behandlung der Schmelze mit Wasser bleibt alle Titansäure als saures Natriumtitanat ungelöst.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffes in Stahl und Eisen empfiehlt L. Schneider (Oesterr. Bergh. 1896, 121) statt Zusatz von Kupferpulver (J. 1894, 140) jetzt gepulvertes Phosphorkupfer. Phosphorkupfer kommt im Handel mit einem Gehalte von etwa 15 Proc. Phosphor vor, ist mürbe und lässt sich leicht pulvern. Es verbrennt im Sauerstoffstrome noch lebhafter als reines Kupfer und gibt eine leicht flüssige oxydirende Schlacke, welche Eigenschaften dasselbe als Gemengtheil zur directen Verbrennung noch mehr geeignet machen wie reines Kupfer. Das Phosphorkupfer des Handels enthält jedoch geringe Mengen kohlenstoffhaltigen Eisens, so dass durch Verbrennung von 10 g desselben 6 mg Kohlensäure erhalten wurden. Digerirt man hingegen gepulvertes Phosphorkupfer 24 Stunden mit concentrirter Salzsäure, so gehen nur geringe Mengen Kupfer, jedoch sämmtliches Eisen in Lösung, welches einen schwachen Geruch nach Kohlenwasserstoff entwickelt. Das so gereinigte Phosphorkupferpulver wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und auf seine Brauchbarkeit geprüft, indem man 10 g desselben im Sauerstoffstrome verbrennt und die Gewichtszunahme der vorgeschlagenen Natronkalkröhren bestimmt. Ein so gereinigtes Phosphorkupfer erwies sich vollkommen rein von Kohlenstoff. Zur Ausführung der Probe werden nun 3 g der gepulverten Eisenprobe mit 10 g einer Mischung

von Blei und Phosphorkupfer gemengt, im Sauerstoffstrome zur Verbrennung gebracht und weiter so wie in der früher angeführten Bestimmungsmethode vorgegangen.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffes in Stahl zersetzt A. Blair (J. Amer. 18, 223) die Probe mit Kupfersulfat, oxydirt den Kohlenstoff mit Chromsäure und bestimmt die Kohlensäure maassanalytisch; der vorgeschlagene Apparat hat vor dem bekannten von Lunge keinerlei Vorzüge.

Zur Kohlenstoffbestimmung nach Eggertz empfiehlt T. W. Hogg (J. Chemical 14, 1022) Glasröhren mit ebenem Boden und Millimetertheilung, um den Procentgehalt direct ablesen zu können.

Bestimmung des Graphits im Roheisen. Nach Shimer (Amer. Iron 59, 765) enthält alles Roheisen Titan, welches beim Lösen der Probe in Salzsäure mit dem Graphit als Titancarbid zurückbleibt, während Salpetersäure dieses Carbid löst. Salzsäure als Lösungsmittel gibt daher zu hohe Zahlen. In einem Roheisen folgende Zusammensetzung:

Silicium	3,650	Proc.
Phosphor	1,145	„
Schwefel	0,010	„
Mangan	0,226	„
Graphit	3,206	„
Kohlenstoff, geb. . . .	0,128	„
Titan	0,399	„
Eisen	91,236	„

Der gesammte Kohlenstoff wurde durch Auflösen in einer angesäuerten Lösung von Kupfer- und Kaliumchlorid und nachfolgender Verbrennung bestimmt. Der Graphit wurde durch Auflösen in verdünnter Salpetersäure und Verbrennen bestimmt. Eine Graphitbestimmung durch Auflösen in Salzsäure und Verbrennen gab 3,327 Proc., also 0,121 Proc. mehr als die Bestimmung mittels Salpetersäure. Der mit den 0,399 Proc. Titancarbid (TiC) verbundene Kohlenstoff beträgt 0,1 Proc:

Gesammtkohlenstoff	3,334	Proc.
Graphit mittels Salpetersäurelösung .	3,206	„
Graphit mittels Salzsäurelösung . . .	3,327	„

Der Fehler der Salzsäuremethode tritt hervor bei Bestimmung des gebundenen Kohlenstoffs durch die Differenz:

Gebundener Kohlenstoff, wenn Graphit durch Salpetersäure bestimmt	0,128	Proc.
Gebundener Kohlenstoff, wenn Graphit durch Salzsäure bestimmt	0,007	„

Es wurde nun ein Versuch gemacht, die Wirkung der kochenden Salpetersäure (1,2 spec. Gew.) auf den Graphit aus diesem Eisen zu bestimmen. Nachdem der Graphitrückstand mit Wasser ausgewaschen war, wurde er eine Stunde lang mit Salpetersäure gekocht, indem man von Zeit zu Zeit ein wenig Wasser zusetzte, um das verdampfte Wasser zu ersetzen. Man erhielt 3,203 Proc. Graphit gegen 3,206 Proc. bei

directer Lösung in Salpetersäure. Es war also durch das einstündige Kochen das Titancarbid aufgelöst, ohne dass der Graphit angegriffen wurde. Die 0,128 Proc. gebundener Kohlenstoff setzen sich zusammen aus:

Kohlenstoff mit 0,399 Proc. Titan als TiC verbunden	0,100 Proc.
In Salzsäure löslicher Kohlenstoff (wahrscheinlich mit Fe und Mn verbunden)	0,007 „
Kohlenstoff, der möglicherweise als unlösliches Carbid, ausser Titancarbid, existirt	0,021 „

Die Arten des gebundenen Kohlenstoffes. H. v. Jüptner (Oesterr. Bergh. 1896, 211 u. 447) stellt verschiedene ältere Ansichten darüber zusammen.

Diamanten des Stahls. Nach L. Frank (Stahleisen 1896, 585) enthalten fast alle Stahlsorten krystallisirten durchsichtigen Kohlenstoff. Etwa 300 g Stahl in einem Stück wurden in Salpetersäure gelöst, der Rückstand mit Wasser ausgewaschen, bis keine Eisensalze mehr nachzuweisen waren. Es blieb dann ein ziemlich grosser Rückstand übrig, die von Moissan beschriebenen Graphitarten, Siliciumverbindungen u. dgl. mehr enthaltend. Derselbe wurde mit rauchender, reiner Salpetersäure dreimal gekocht. Es ging ein Theil in Lösung, in welcher wieder Eisen nachgewiesen werden konnte. Man wusch öfters mit Wasser aus, behandelte den Rückstand mit kochender Flusssäure etwa dreimal, dann mit concentrirter, kochender Schwefelsäure. Man liess erkalten, verdünnte die schwefelsaure Lösung bis auf 1,8 spec. Gew., worauf Alles, was noch leichte Kohle war, leicht abgegossen werden konnte. In der dichten Portion, welche auf dem Boden blieb, befand sich beinahe kein Graphit mehr, jedoch noch verschiedentliche Kohlenstoffarten. Man wusch auf saure Reaction aus, trocknete und schmolz den Rückstand zwei- bis dreimal mit chlorsaurem Kalium, löste in Wasser, wusch aus, behandelte nochmals mit kochender, rauchender Salpetersäure, ferner Flusssäure und concentrirter Schwefelsäure. Man wusch gut aus und schlämmte den minimalen Rückstand mit Bromoform. — Ein etwa 300 g schweres Stück Stahl wurde in Salpetersäure gelöst, der Rückstand ausgewaschen, bis eine Eisenreaction nicht mehr auftrat. Ein mikroskopisches Präparat zeigte massenhaft bräunliche Eisencarburete, welche Krystallisation genau erkennen liessen. Bekanntlich verbindet sich das Eisen direct mit Kohlenstoff bei höherer Temperatur, gleichgültig in welcher der drei Modificationen letzterer sich befindet.

Unterscheiden konnte man: 1. Ein dunkelgraues Eisencarbid von breitblättriger Structur, welches jedoch von der Salpetersäure an den Rändern etwas eingefressen war. Ein Vergleich unter dem Mikroskop zwischen diesen Blättchen und rein dargestelltem FeC_4 gaben Uebereinstimmung. — 2. Ein Eisencarburet in Form gestrickter Octaëder (auch etwas angegriffen), wahrscheinlich von der Formel Fe_3C_2. — 3. Unbestimmbare Carburete. — Ferner konnte eine ganze Anzahl von Kohlenstoffmodificationen unterschieden werden. 1. Leichte Kohle, wahrscheinlich herrührend aus der Zersetzung von Eisencarbureten. — 2. Eine Kohle

von sehr dünnen, gestreiften, kastanienbraunen Bruchstücken mit gezacktem Aussehen. — 3. Schöne schwarze Graphitkrystalle, unter denen einige, welche so viel Licht reflectirten, als das Mikroskop selber, und die man auf den ersten Blick als durchsichtig annehmen könnte. — Ferner kann man noch viele durchsichtige grössere Krystallbruchstücke sehen, die im polarisirten Licht alle Regenbogenfarben annehmen und aus Siliciumverbindungen bestehen. Der ganze Rückstand wurde nun in angegebener Weise behandelt, und nach jeder Behandlung der Rückstand mikroskopisch untersucht. Ein hellgrünes „oxyde graphitique" bildete sich öfters, welches auch noch näherer Untersuchung harrt. Nach vollständiger Behandlung der Rückstände, wie oben angegeben, hinterblieb ein sehr feiner, minimaler Rückstand, welcher in der von R. Brauns empfohlenen Flüssigkeit, Methylenjodit, untersinkt. Bei einer sehr starken Vergrösserung unterscheidet man prachtvoll ausgebildete, kleine, durchsichtige Octaëder. Gegen polarisirtes Licht verhalten sich diese Mikrodiamanten indifferent, reflectiren aber selbst sehr viel Licht. Eine grössere Menge dieser Diamanten, auf einem polirten Platinblech im Sauerstoffstrom verbrannt, hinterliess sehr wenig Asche.

Vertheilung des Kohlenstoffes im Eisen. Erhitzt man nach Roberts-Austen (Oesterr. Bergh. 1896, 310) ein Stück pyritisches Erz mit etwa 4 Proc. Kupfer viele Wochen hindurch auf dunkle Rothglut, so wird das Eisen des Pyrites oxydirt, während das Kupfer sich nach dem Kerne ziehen wird, einen Kern von nahezu reinem Kupfersulfid ergebend, der von einer Masse Eisenoxyd umfasst ist, wobei die Temperatur niemals die Schmelztemperatur des Schwefels erreicht hat. Wenn Silber im Erze vorhanden war, so würde dasselbe nach aussen wandern und das ganze Stück mit einer Silberkruste umhüllen. Dies wurde bei festen Stücken beobachtet. Wenn man ferner einen Bleicylinder nimmt, an dessen Basis sich Platin oder Gold befindet, so wird eine Erhitzung durch 30 Tage auf 100° bis 150° unter der Schmelztemperatur des Bleies genügen, um nach dieser Zeit am entgegengesetzten Ende des Cylinders Blei oder Gold nachweisen zu können. Aehnliches kann man auch bei Gold beobachten. Eine reine Goldfläche und eine reine Bleifläche, mit einander in Berührung gebracht, ohne dieselben unter besonderen Druck zu setzen und auf 12 Stunden im Vacuum auf 43° erwärmt, werden nach dieser Zeit so fest aneinander haften, ob durch Schweissung oder Schmelzung, ist schwer zu sagen, dass sie nur durch eine verhältnissmässig ganz bedeutende Kraft wieder getrennt werden können. Dies sind Thatsachen, welche bei den Saigerungen in Stahlingots, insbesondere bei der Wanderung des Schwefels nach dem Inneren der Gussblöcke, von Wichtigkeit sind. Das Eindringen von festem Kohlenstoff in festes Eisen ist eine der ältesten bekannten Thatsachen, welche in der Literatur erscheinen. Schon 1722 hat dies Réaumur nachgewiesen; hierauf erfolgten verschiedene Erforschungen, die durch Pepy's Arbeiten ihren Höhepunkt erreichten, als er (1815) nachwies, dass man einen Diamanten in Eisen verschwinden machen

könne. In den vierziger Jahren behauptete Le Play, dass das Eindringen in Eisen eine nicht aufgeklärte, mysteriöse Operation sei und fügte die Hypothese bei, dass das Eindringen des Kohlenstoffes in das Centrum der Eisenmasse ausschliesslich die Wirkung von Kohlendioxyd sei. Ein Anderer meinte hingegen, dass das Studium des Processes der Cementation seinen Glauben an die ursprüngliche Ansicht der Chemiker, welche dahin geht, dass Körper nicht aufeinander wirken könnten, ausser sie wären in Lösung, erschütterte und er nun die Ueberzeugung habe, dass alle Körper ob fest, flüssig oder gasförmig, aufeinander einwirken können, doch sei von den drei Aggregatzuständen der feste für die chemische Affinität der mindest günstige. Es wurden später sehr weitgehende Experimente von Chemikern durchgeführt, um klar zu legen, dass die Cementation des Eisens und die Kohlung durch den Diamanten mittels des festen Diamanten erzielt werden könne, und endlich wurde 1865, von Marguerite's Studien aus auf Marsden's und Violle's Arbeiten übergehend, bewiesen, dass Kohlenstoff nicht nur in Eisen eindringt, sondern auch die Wandungen eines Porzellantiegels zu durchdringen vermag und an der entgegengesetzten Seite im rothglühenden Zustande wieder erscheine. Coulsen schrieb 1881 bis 1882 eine Abhandlung, in welcher er das Maass der Diffusion des Kohlenstoffes im Eisen festzustellen und nachzuweisen versuchte, dass die Kohlung schon bei einer Temperatur von 200° stattfinde. Lowthian Bell berichtete in weiterer Folge, dass der Uebergang von Kohlenstoff aus einem kohlenstoffreicheren in kohlenstoffärmeres Eisen bei mässiger Rothglut erfolgt. — Der Vortragende kommt dann wieder auf das Eindringen von Platin und Gold in Bleicylinder zurück. Das specifisch schwerere Gold wurde am Boden des Cylinders mit dem Blei in Berührung gebracht und verbreitete sich nichtsdestoweniger nach aufwärts. Die mit Gold durchsetzten Bleicylinder schnitt man in Lamellen, bestimmte in den einzelnen Abschnitten den Goldgehalt und stellte derart die Grösse der Diffusion fest. Die Resultate wurden in einem Diagramme festgelegt. Ob Gold in Zinn, Blei oder Platin in Blei bei 500° diffundirte, die Curven des Diagrammes waren immer dieselben und liessen gleichzeitig einen Vergleich mit den Curven der Diffusion von Kochsalz in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zu. Es wurde damit bewiesen, dass die Diffusion von flüssigen Metallen ohne Rücksicht auf ihre Dichte der Diffusion von Salzen in Wasser analog ist. Würde man dieselben Versuche mit festen Körpern anstellen, man käme zu den gleichen Resultaten. Wenn Gold oder Platin bei einer Temperatur, welche wenig über der Tagestemperatur liegt, in festem Blei diffundirt, folgt der Vorgang genau demselben Gesetze. — Osmond sandte dem Vortragenden ein Stück elektrolytisch gewonnenes Eisen, welches von einem Ende aus durch einen Diamant gekohlt wurde. Roberts-Austen konnte sich davon überzeugen, dass der Kohlenstoff des Diamanten stufenweise im Eisen verbreitet war und ein Eisencarbid bildete; in einem Theile des Stückes waren weder Cementite noch Ferrite ausgeschieden, darüber, an

dem dem Herde der Carburirung entgegengesetzten Ende, war noch reines Eisen zu finden. — Weaver's Arbeiten legen die Durchdringung des Kohlenstoffes im Eisen beim Harweyprocesse für Schienen, deren Material ursprünglich 0,26 Kohlenstoff enthielten, klar. Die Beobachtungen auf Grund dieser hergestellten Curven zeigten abermals eine Uebereinstimmung mit den Schaulinien, die für die Lösung von Salz in Fleischbrühe oder Salz in Wasser erhalten wurden.

Das Carbid des geglühten Stahles untersuchten F. Mylius, F. Förster und G. Schöne (Z. anorg. 13, 38). Geglühter Werkzeugstahl mit 1,30 Proc. Kohlenstoff wurde elektrolysirt. Der Stahl bedeckt sich bald bei Anwendung einer Stromdichte von 1 Amp. auf 1 qdm an der Anode mit einer lockeren grauen Schicht. Der hiervon befreite, mit Wasser, Alkohol, Aether gewaschene und im Wasserstoffstrom getrocknete Rückstand besteht aus mikroskopischen Nadeln oder Blättchen. Dieser Rückstand enthält kein freies Eisen, da er mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure keinen Wasserstoff entwickelt. Der Rückstand enthält gegen 90 Proc. Eisen und 7 bis 9 Proc. Kohlenstoff, so dass in diesem Rückstande die gesuchten Carbide enhalten sind. Während aber der ursprüngliche Stahl sich in heisser Salzsäure völlig löste, hinterlässt der Rückstand stets eine geringe Menge einer kohligen Substanz. Dieser Umstand lässt den Einwand zu, das Carbidmaterial sei selbst durch den Strom zerlegt und mit freier Kohle verunreinigt. Aus diesem Grunde wurde die elektrolytische Methode verlassen, ebensowenig wurde von der Chromschwefelsäure Anwendung gemacht, sondern der Stahl wurde durch verdünnte Säuren extrahirt. Alle Stahlsorten hinterlassen bei der Behandlung mit verdünnten Säuren kohlenstoffhaltige Rückstände, welche indessen nicht ohne weiteres als Carbide zu betrachten sind. Eine Stahlsorte hinterliess nach Behandlung mit Normalschwefelsäure einen Rückstand, der ausser Kohlenstoff und Eisen noch Arsen, Silicium, Phosphor, Kupfer und Mangan enthielt. Diese Verunreinigungen sind beim Werkzeugstahl nur gering. Derselbe wurde unter Luftabschluss mehrere Stunden auf Rothglut erhitzt und nach langsamem Erkalten ebenfalls unter Luftabschluss bis zum Verschwinden der Wasserstoffentwickelung mit verdünnter Säure behandelt. Der Rückstand betrug 14,5 bis 16,8 Proc. des Stahles. Von dem Gesammtkohlenstoff des Stahles hatten 16 bis 20 Proc. flüchtige Kohlenstoffverbindungen geliefert, während die übrigen 80 bis 84 Proc. in den Rückstand übergegangen waren. Die Carbidrückstände wiesen noch einen geringen Gehalt an Wasser und Sauerstoff wie an verschiedenen anorganischen Verunreinigungen auf. Wenn der Kohlenstoffgehalt der verschiedenen Rückstände sich auch innerhalb ziemlich enger Grenzen bewegte, nämlich zwischen 6,5 bis 7,2 Proc., so war diese Differenz doch zu gross, um aus den gewonnenen Zahlen weitgehende Schlüsse zu ziehen. Es ist sehr wohl möglich, dass diese Differenz auf eine theilweise Oxydation des Eisens zurückzuführen ist, welches dann durch Auswaschen mit Säuren in Lösung geht.

Hierdurch wird der Carbidrückstand an Eisen ärmer und mit freier Kohle verunreinigt. In der That löst sich der Rückstand in heisser Salzsäure nicht völlig. Es musste demnach nicht nur das Glühen des Stahles, sondern auch das Auswaschen und Trocknen der Rückstände unter Luftabschluss vorgenommen werden. Mit Hilfe eines eigens hierzu construirten Apparates gelang es, Rückstände zu erhalten, welche mit heisser Salzsäure behandelt nur 0,1 Proc. hinterlassen, und dies Zehntel-Procent bestand noch zum grössten Theil aus Kieselsäure. Der ist frei von nennenswerthen Mengen Wasser und Sauerstoff, dagegen haften der Substanz noch geringe Mengen von Kohlenwasserstoffen an. Eine Analyse der Carbidrückstände ergibt: C 6,56 bis 6,44 Proc.; Fe 91,96; Mn 1,10; Cu 0,23; Si 0,02 Proc. — Trotz eines Gewichtsverlustes von 85 Proc. behalten die Stahlstücke bei der Extraction ihre Form und Grösse völlig bei; der übrig bleibende Theil stellt ein sparriges Gerüst ineinander gewirrter glänzender Nadeln und Blätter dar, und dies muss schon im Stahl vorhanden gewesen sein; denn wäre die Substanz erst während der Extraction durch Umsetzungen entstanden, so müssten Volumverschiebungen stattgefunden haben, und man würde statt glänzender Krystalle gemäss der Unlöslichkeit der Substanz eine schwarze formlose Masse beobachten. — Eisencarbid im Wasserstoffgas bei 100° getrocknet verliert sehr langsam an Gewicht und wird gewöhnlich pyrophorisch. Das im Wasserstoffgas geglühte Carbid ist gewöhnlich nicht pyrophorisch, trotzdem verdrängt man zweckmässig den Wasserstoff durch Kohlensäure oder Stickstoff, bevor man die Substanz der Luft aussetzt. — Trockenes Eisencarbid verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft, eine Erhöhung der Temperatur aber wie die Gegenwart von Feuchtigkeit haben Oxydation zur Folge. Das gebildete Eisenoxyd hinterlässt beim Behandeln mit Salzsäure eine dunkelbraune Substanz, welche sich von der Kohle durch Färbung und Wassergehalt unterscheidet. Die Substanz tritt auch als Zwischenproduct bei der Zersetzung des Eisencarbids durch verdünnte Salpetersäure auf und wird bei der Eggertz'schen Kohlenstoffbestimmung beobachtet. Man gewinnt sie am besten, wenn man das Carbid mit einer kalten Auflösung von Ammoniumpersulfat in verdünnter Schwefelsäure oxydirt. — Bei Zimmertemperatur ist eine Einwirkung des Wassers auf Eisencarbid nicht bemerkbar, noch bei 100° ist sie verschwindend klein und bei 145° wurden aus 1 g Carbid und 5 cc Wasser bei dreistündiger Einwirkung im geschlossenen Glasrohr 0,5 cc eines brennbaren Gases erhalten. Im Wasserdampf-Stickstoffstrome $^1/_2$ Stunde auf 400 bis 430° erhitzt, erfuhr das Carbid eine Gewichtszunahme von 13°; das Product war schwarz und enthielt Eisenoxyde nebst freier Kohle. Daneben entwickelte sich ein brennbares, zum Theil aus Wasserstoff bestehendes Gas. Im Wasserdampfstrom auf Rothglut erhitzt, nahm das Carbid innerhalb $^1/_4$ Stunde um 29 Proc. zu, es schwoll zu einem lockeren schwarzen Pulver aus Fe_3O_4 auf. Der Kohlenstoff geht in gasförmige Producte, bestehend aus Wasserstoff,

Kohlenoxyd und Kohlensäure, über. Durch Glühen des oxydirten Rückstandes im Wasserstoffstrom erhält man der Hauptmenge nach metallisches Eisen. — Verdünnte Säuren wirken auf Eisencarbid bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam unter Bildung eines mit bläulicher Flamme brennbaren Gases ein. Concentrirte Salzsäure löst beim Erwärmen das Carbid schneller unter starker Gasentwickelung; der Kohlenstoff geht fast völlig in flüchtige Producte über. Kleine Mengen von nicht oder schwer löslichen Stoffen, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und noch leichter in Aether löslich sind, wurden stets beobachtet; amorphe kohleähnliche Zwischenproducte konnten niemals beobachtet werden. — Die ungefähre Zusammensetzung des mittels Salzsäure bei 80 bis 100° aus dem Carbid entwickelten Gases lässt sich ungefähr durch folgende Zahlenwerthe ausdrücken:

Wasserstoff	92,3	Proc.
Kohlenwasserstoff . . .	6,3	„
Stickstoff	1,4	„

Eisencarbid schmilzt in einer Thonretorte im Stickstoffstrome auf Weissglut erhitzt zu einem Regulus zusammen. Hierbei findet eine Abscheidung von Kohle statt, welche die geschmolzene Masse locker bedeckt. Das entstandene Gusseisen war sehr spröde, zeigte strahligen Bruch, war frei von Graphit und hatte einen Kohlenstoffgehalt von 4,36 Proc. Beim Glühen des Regulus wurde wieder Eisencarbid abgesondert. — Zur Entscheidung der Frage, ob das Eisencarbid ein Gemenge oder eine einheitliche Verbindung darstellt, kann die fractionirte Lösung dienen. In dieser Richtung angestellte Versuche ergeben, dass das Eisencarbid durch Salzsäure und Essigsäure verschiedener Concentration in ganz verschiedenen Mengen zersetzt wird, der Kohlenstoffgehalt des Carbids aber sich nur um wenige Zehntelprocente (6,3 bis 6,5) unterscheidet, eine Differenz, die leicht durch präparative bez. analytische Fehler zu erklären ist. Hinsichtlich ihrer Eigenschaften zeigten die bei Zimmertemperatur isolirten Carbidpräparate keinen Unterschied. Ebenso wenig trat eine wesentliche Aenderung der Eigenschaften und der Zusammensetzung des Carbids ein, wenn die Digestion z. B. bei 45° geschieht. — Hieraus dürfte zu schliessen sein, dass man es in dem Eisencarbid in der That mit einer chemisch homogenen Substanz zu thun hat. Die Carbidrückstände, welche durch Extraction mit Schwefelsäure erhalten wurden, zeigen zwar eine Abweichung im Kohlenstoffgehalt, die ein wenig über die Analysenfehler hinausgeht, die indessen sehr wohl durch die Schwierigkeit, welche das Auswaschen dieser Rückstände mit sich bringt, wie durch eine geringe von den übrigen Säuren abweichende zersetzende Wirkung der Schwefelsäure ihre Erklärung finden dürfte. — Die Annahme, dass das Eisencarbid eine echte atomistische Verbindung ist, wird gestützt durch den Umstand, dass Stahl von dem verschiedensten Kohlenwasserstoffgehalt ein nahezu gleiches Carbid liefert. — Um einen völlig reinen Stahl zu erhalten, wurde über electrolytisches Eisen Acetylen in glühenden Röhren geleitet, und das so carbonirte Eisen im Stickstoff-

strom zusammengeschmolzen. Die erhaltenen Metallreguli wurden wie oben behandelt. Die Carbidausbeute war gering, konnte aber dadurch gesteigert werden, dass die Eisenmasse nach dem Erstarren mehrere Stunden auf dunkler Rothglut gehalten wurde. Das aus dem reinen Stahl gewonnene Eisencarbid stimmte in seinen Haupteigenschaften mit dem aus geschmiedeten Stahl erhaltenen überein. Sein Kohlengehalt betrug 6,6 Proc. Die aus den verschiedensten Stahlsorten dargestellten Carbidpräparate hatten einen Kohlenstoffgehalt von 6,5 bis 6,6 Proc. und bestanden aus dichten krystallinischen metallglänzenden Theilchen. — Andeutungen von einer zweiten amorphen, nicht glänzenden Modification des Eisencarbids sind nicht bemerkt worden. Sollte sie existiren, wie Arnold und Read annehmen, so geht sie durch das Glühen in die krystallinische Modification über. — Nach alle dem kommt dem Carbid die Constitution Fe_3C zu. Dieser Körper sollte bei der Zersetzung durch Säure gemäss



$$Fe_3C + 6HCl = 3FeCl_2 + CH_4 + H_2$$

ein Gemenge gleicher Volumina Grubengas und Wasserstoff liefern; dies ist nicht der Fall. Falls die metallischen Verunreinigungen, welche in diesem Falle vorlagen, hieran nicht betheiligt sind, liegt die Annahme nahe, dass die Molecularformel einem Multiplum von Fe_3C entspricht. Mangancarbid Mn_3C stellt sich dem Eisencarbid an die Seite. Eisencarbid ist in centimeterlangen Krystallen im Meteoreisen aufgefunden Im gehärteten Stahl ist das Eisencarbid nicht mehr vorhanden oder wenigstens erheblich vermindert.

Einheitliche Untersuchungsverfahren wurden auf der Versammlung des Iron ond Steel Institute in London am 8. Mai besprochen (vgl. Oesterr. Bergh. 1896, 465). Jüptner führt seine früheren (J. 1895, 128) Angaben weiter aus. Von Analysendifferenzen mögen nur die Analysenresultate einer englischen Commission aufgeführt werden, weil sie die sorgfältigen Arbeiten einer eigenen Commission und nicht die Analysen vielbeschäftigter Hüttenlaboratorien darstellen (siehe Tabelle auf S. 116).

Nach Aufzählung der bisherigen Bestrebungen, einheitliche Analysenmethoden zur Einführung zu bringen, werden in dem dem Iron and Steel Institute vorgelegten Referate die Fehlerquellen der Analyse eingehend besprochen. — Grobe Analysenfehler (wozu auch Probenverwechslungen, Rechenfehler u. dgl. gehören) sollten allerdings nicht vorkommen. Ihr Auftreten ist zurückzuführen auf Unkenntniss, Ungeschicklichkeit oder Schleuderhaftigkeit der Analytiker, auf mangelhafte Einrichtung der Laboratorien und auf Arbeitsüberbürdung. Was dagegen geschehen kann und geschehen muss, ist naheliegend. Verwendung tüchtiger Analytiker, thunlichste Verringerung der Laborantenarbeit, zweckmässige Lage und Einrichtung der Laboratorien und Vermeidung jeder Ueberbürdung. Gerade die Stahlanalyse gehört zu den schwierigsten Theilen der chemischen Analyse und sollte daher nur tüchtigen und bewährten Analytikern übertragen werden. Ueberdies

Leitprobe	Bestandtheile	Analytiker				
		W. Jenkins	G. S. Packer	J. Pattinson	E. Riley	J. E. Stead
I.	Kohlenstoff . .	1,43	1,44	1,393	1,387	1,419
	Silicium . . .	0,260	0,28	0,271	0,250	0,252
	Schwefel . . .	0,010	Spur	Spur	0,004	0,007
	Phosphor . . .	0,02	0,017	0,019	0,017	0,016
	Mangan . . .	0,26	0,267	0,263	0,278	0,229
II.	Kohlenstoff . .	0,82	0,85	0,802	0,811	0,796
	Silicium . . .	0,200	0,194	0,182	0,192	0,186
	Schwefel . . .	0,008	Spur	0,007	0,007	0,007
	Phosphor . . .	0,02	0,012	0,012	0,012	0,012
	Mangan . . .	0,14	0,144	0,145	0,140	0,137
III.	Kohlenstoff . .	0,55	0,46	0,461	0,456	0,455
	Silicium . . .	0,144	0,14	0,140	0,153	0,130
	Schwefel . . .	0,015	Spur	Spur	Spur	0,008
	Phosphor . . .	0,02	0,022	0,022	0,016	0,024
	Mangan . . .	0,13	0,130	0,158	0,144	0,161
IV.	Kohlenstoff . .	0,165	0,146	0,142	0,147	0,154
	Silicium . . .	0,008	0,008	0,009	0,008	0,009
	Schwefel . . .	0,040	0,036	0,040	0,041	0,040
	Phosphor . . .	0,08	0,08	0,075	0,081	0,075
	Mangan . . .	0,13	0,130	0,130	0,124	0,137
V.	Kohlenstoff . .	—	0,055 [1])	0,034	0,036	0,035
	Silicium . . .	—	0,006	0,005	Spur	0,008
	Schwefel . . .	—	0,030	0,030	0,023	0,036
	Phosphor . . .	—	0,040	0,041	0,041	0,042
	Mangan . . .	—	0,275	0,310	0,258	0,317
	Kupfer . . .	—	—	—	0,025	—

ist ja auch die Aufgabe des Eisenhüttenchemikers keineswegs nur die, seine Analysen abzuwickeln. Nicht nur erhält derselbe häufig Aufgaben zu lösen, bei welchen ihn die bekannten Methoden im Stiche lassen, sondern es ist unter allen Umständen seine Aufgabe, die in der Literatur neu auftauchenden Methoden möglichst eingehend zu studiren. Hierdurch wird sowohl seine Kenntniss erweitert, als auch die Möglichkeit geschaffen, zweckmässigere neue Methoden zur Verwendung zu bringen, und sich darüber Rechenschaft zu geben, welche Differenzen durch Anwendung anderer Methoden, gegenüber den von ihm benützten, entstehen können; aber er kommt auch in die Gelegenheit, neu auftauchende

1) Der hohe Kohlenstoffgehalt Packer's wird darauf zurückgeführt, dass die Bestimmungen im Laboratorium der Herren J. Brown & Comp. in Sheffield, also im Centrum eines grossen Werkes, ausgeführt wurden, mithin in einer Atmosphäre, in welcher stets Staub aufgewirbelt war, so dass es bei der grössten Vorsicht nicht möglich war, gut übereinstimmende Resultate zu erhalten.

Methoden, die in ihrer ursprünglichen Form weniger empfehlenswerth erscheinen, so umzugestalten, dass sie mit erheblichem Vortheil zur praktischen Anwendung gelangen können. Wer nicht im Stande ist, die eingehende, gründliche Prüfung einer analytischen Methode durchzuführen, der ist als Chemiker in einem Eisenhüttenlaboratorium nicht brauchbar. Ueberhaupt ist die analytische Chemie an und für sich, und nicht zum Mindesten der auf die Untersuchung von Eisen und Stahl bezügliche Theil derselben, eine so umfangreiche und rasch fortschreitende Wissenschaft geworden, dass auch jeder häufige Personenwechsel im Eisenhüttenlaboratorium möglichst zu vermeiden ist. Aus diesem Grunde ist auch das manchmal übliche Princip, Anfänger im Eisenhüttenwesen im Laboratorium zu beschäftigen, nach einiger Zeit aber dem Betriebe zuzutheilen, zu verwerfen. Es ist ja gewiss wahr, dass es den Betriebsbeamten recht nützlich ist, wenn sie einige Zeit im Laboratorium gearbeitet haben; aber es darf nicht vergessen werden, dass die Hüttenlaboratorien in erster Linie dazu da sind, richtige Analysen auszuführen, und wenn sie auch selbstverständlich im Interesse der Hütten da sind, so ist es doch auch nothwendig, und liegt im wohlverstandenen Interesse der letzteren, dass auch das Interesse der Laboratorien voll und ganz gewahrt werde. — Dass in den heutigen Hüttenlaboratorien ein Theil der Arbeit Laboranten überlassen werden muss, ist eine bedauernswerthe Thatsache, die dem Umstande zuzuschreiben ist, dass dieselben riesige Analysenmengen in allerkürzester Zeit zu bewältigen haben. Es ist ja gewiss wahr, dass es Laboranten gibt, welche alle Eigenschaften besitzen, um ihnen analytische Arbeiten übertragen zu können, wenn ein tüchtiger Chemiker daneben ist, um einerseits ihre Arbeiten zu controliren, andererseits aber in solchen Fällen helfend einzugreifen, wo sie ihre Befähigung im Stiche lässt. Aber solche Laboranten sind nicht nur sehr selten, sondern es kommen auch in kleineren Hüttenlaboratorien, wo Laboranten ohne Aufsicht arbeiten, Dinge vor, welche die möglichste Beschränkung der Laborantenarbeit dringend wünschenswerth machen. Ueberdies ist es ja eine bekannte Thatsache, dass die besten und sichersten Methoden, wenn sie current von Laboranten ausgeführt werden, nicht annähernd so genaue Resultate liefern als in Händen von Chemikern, und dass der überwachende Chemiker fortwährend darauf zu achten hat, dass sich in der Ausübung der Methoden seitens der Laboranten nicht mit der Zeit kleine Abweichungen und Erleichterungen einschleichen. — Das Laboratorium muss eine genügende Grösse besitzen, um die Leistungsfähigkeit der darin Beschäftigten ausnützen und Verwechslungen vermeiden zu können. Die Wage muss in einem besonderen Raum untergebracht sein. Die Lage des Laboratoriums soll so gewählt sein, dass dasselbe von Staub und Erschütterungen möglichst wenig zu leiden hat; es soll daher weder unmittelbar neben der Strasse, noch zu nahe der Hütte liegen. Ein Laboratorium in einer Hütte unterzubringen, ist entschieden verwerflich, und der kleine, hierbei erzielte Vortheil des bequemen Verkehres zwischen beiden wiegt lange nicht den Nachtheil auf, dass in

einem solchen Laboratorium nie mit Sicherheit richtige Resultate erlangt werden können. Aus Gesundheitsrücksichten soll die Höhe der Laboratorium-Räumlichkeiten nie unter 4 m betragen, und müssen dieselben auf das Vorzüglichste ventilirt werden. Centralheizung des Laboratoriums ist sehr erwünscht, besonders weil hierbei der beim Heizen und Entleeren der Oefen auftretende Staub vermieden wird. Leuchtgas ist fast unentbehrlich und kann (wo Steinkohlengas mangelt) durch eine kleine Oelgasanlage geliefert werden. — Die Leistungsfähigkeit eines Laboratoriums steigt, wenn keine Mittagspause gemacht, sondern in einem Zuge durchgearbeitet und um eine entsprechend frühere Zeit geschlossen wird. Ueberbürdung des Laboratoriums mit Arbeiten ist zu vermeiden, wenn man auf verlässliche Arbeiten rechnet, da ja bei einer solchen Irrthümer und Fehler nicht zu verhüten sind. — Diese Forderungen sind, wenn man auf wirklich gute und verlässliche Analysen rechnet, keine übertriebenen; sie sind im Gegentheil die hierzu unerlässlichen Vorbedingungen, ohne deren Erfüllung alles Uebrige nur geringen Erfolg haben kann. Der Einwurf, dass kleine Werke sich nicht zu derartigen Anstalten aufschwingen können, kommt gar nicht in Frage. — In vielen Fällen ist die möglichste Genauigkeit unerlässlich, und ohne diese gibt es kein sicheres Uebereinstimmen zwischen den Untersuchungen verschiedener Laboratorien. Gewiss gibt es gar manche Untersuchungen (namentlich die der Betriebscontrole dienenden täglichen Analysen), bei denen eine so peinliche Genauigkeit nicht unbedingt erforderlich ist, und für diese Zwecke können die Anforderungen wesentlich ermässigt werden. Geschieht dies aber, so muss man sich auch darüber klar sein, dass man es nicht mehr mit einem chemischen Laboratorium, sondern mit einem Probirgaden zu thun hat, und dass die aus einem solchen hervorgehenden Bestimmungen mit den Resultaten wirklicher chemischer Analysen nicht auf gleicher Höhe stehen. Immerhin ist es auch dort, wo chemisches Laboratorium und Probirgaden unter gemeinsamer Leitung stehen, empfehlenswerth, beide in getrennten Räumlichkeiten unterzubringen und auch das Personal nicht in beiden gleichzeitig zu verwenden. — Hiermit ist aber auch die Möglichkeit gegeben, den gestellten Bedingungen gerecht zu werden. Jeder, auch der kleinste Betrieb, kann seinen Pobirgaden besitzen, wenn sich nur einer der Betriebsbeamten der Mühe unterzieht, die Arbeiten desselben zu überwachen. Grössere Hütten aber können und sollen sich eigene, wirkliche chemische Laboratorien errichten und mit dem entsprechenden Personale und Einrichtungen versehen. Die verhältnissmässig doch kleine Auslage wird sich gewiss lohnen. Kleinere Werke aber, die nicht in der Lage sind, sich ein solches zu schaffen und zu erhalten, thun am besten, sich an ein benachbartes Privatlaboratorium zu wenden; sie fahren dabei gewiss besser und billiger als mit einem schlecht eingerichteten und besetzten eigenen Laboratorium, das allerdings wenig kostet, aber durch seine voraussichtlich unrichtigen Arbeiten mehr Schaden als Nutzen bringt. — Die Fehler der Apparate u. dgl. werden besprochen; Aenderungen der Gewichts-

stücke (durch Abnützung, Ansammlung fremder Stoffe und innere Oxydation), Wägefehler beim Wägen von Flüssigkeiten in offenen Gefässen (bis 0,4 mg) durch Elektrisirung des Waggehäuses oder der Bergkrystallgewichte, durch Oberflächencondensation (Fehler bis 3 mg), tägliche periodische Schwankungen in der Gleichgewichtslage analytischer Wagen. Auch die Besprechung der durch Vernachlässigung der Gewichtsreduction auf den leeren Raum und der Volumreduction von Titerflüssigkeit auf eine Normaltemperatur hervorgerufenen Fehler verdient Erwähnung. Welche Wichtigkeit der ungleichen Zusammensetzung von Probematerialien beizulegen ist, bedarf kaum hervorgehoben zu werden. Es mögen hier nur einige von A. v. Dormus (Z. österr. Ing.- u. Architektenver. 1896, Nr. 13 u. 15) veröffentlichte Schienen-Analysen mitgetheilt werden.

Charge Nr.	Stelle der Probenahme	C	Si	Mn	P	S	Cu
358	Laufflãche	0,411	0,011	0,477	0,063	0,026	0,130
	Mitte des Kopfes . .	0,525	0,007	0,506	0,104	0,038	0,126
	Steg	0,485	0,010	0,506	0,099	0,040	0,123
	Fuss	0,456	0,009	0,488	0,064	0,025	0,109
4185	Lauffläche	0,396	0,013	0,500	0,063	0,033	0,131
	Mitte des Kopfes . .	0,480	0,014	0,494	0,089	0,041	0,152
	Steg	0,456	0,009	0,500	0,079	0,037	0,130
	Fuss	0,472	0,014	0,511	0,076	0,035	0,110
363	Lauffläche	0,357	0,010	0,412	0,057	0,039	0,123
	Mitte des Kopfes . .	0,501	0,006	0,430	0,099	0,057	0,139
	Steg	0,507	0,011	0,430	0,102	0,063	0,126
	Fuss	0,459	0,014	0,407	0,063	0,033	0,105
4275	Lauffläche	0,294	0,012	0,442	0,028	0,018	0,134
	Mitte des Kopfes . .	0,504	0,016	0,500	0,062	0,048	0,152
4164	Lauffläche	0,387	0,008	0,494	0,027	0,017	0,134
	Mitte des Kopfes . .	0,441	0,007	0,506	0,046	0,027	0,137
5469	Lauffläche	0,351	0,028	1,146	0,045	0,019	0,140
	Mitte des Kopfes . .	0,681	0,023	1,239	0,084	0,021	0,135

Analysendifferenzen durch ungleiche Proben bespricht H. v. Jüptner (Oesterr. Bergh. 1896, 159). Darnach fand Eccles an weichen Platten, deren Bruch an den beiden Aussenseiten seidenartig, in der Mitte körnig erschien, die Zusammensetzung der

	körnigen Zwischenlage	seidenglänzenden Partien
Kohlenstoff	0,160 Proc.	0,115 Proc.
Phosphor	0,112 „	0,038 „
Schwefel	0,070 „	0,030 „
Mangan	0,570 „	0,576 „

und bei einem Bleche von 30 mm Dicke folgende Zusammensetzung:

	Kopfende				Fussende			
	aussen		innen		aussen		innen	
	Längs-	Quer- Probe	Längs-	Quer-	Längs-	Quer- Probe	Längs-	Quer-
Kohlenstoff	0,24	0,24	0,32	0,40	0,25	0,25	0,25	0,20
Schwefel .	0,025	0,017	0,061	0,070	0,028	0,030	0,022	0,031
Phosphor .	0,050	0,052	0,100	0,088	0,060	0,060	0,060	0,052
Mangan .	0,160	0,150	0,088	0,140	0,12	0,11	0,12	0,12

Jüptner fand in einem Stück Flacheisen an verschiedenen Stellen 0,037 bis 0,097 Proc. Schwefel.

Analysendifferenzen. Dewey zeigt, welche Abweichungen bei Untersuchung ein und desselben Materiales von verschiedenen Chemikern vorkommen können. Die Beispiele beziehen sich auf Bestimmung des Mangangehaltes im Stahle, des Phosphors im Roheisen, des Kupfers im Roh- und Raffinadkupfer, des Goldes und Silbers in kupferhaltigem Materiale und von Pottasche. (Transact. of the Amer. Inst. of Min. Eng., Colorado Meeting, Sept. 1896.)

Bewerthung von Eisenerzen. Um nach G. Teichgräber (Stahleisen 1896, 632) eine allgemeine Formel zur Werthberechnung eines beliebigen Eisensteines zu erhalten, sollen bedeuten:

x Preis bezw. Werth des Eisensteins frei Versandstation für je 10000 k,
f Fracht für 10000 k Eisenstein,
e Ausbringen aus dem Eisenstein an Roheisen in Procenten,
r Gehalt des Eisensteins an Kieselsäure in Procenten,
E Gehalt des Eisensteins an kohlensaurem Kalk in Procenten,
C Preis von 10000 k Koks ab Versandstation,
F Fracht für 10000 k Koks,
K Preis von 10000 k Kalkstein frei Hütte,
v Verbrauch an Koks für je 1000 k Roheisen in Kilogramm,
g Generalia für je 1000 k Roheisen,
P Gestehungskosten für je 1000 k Roheisen.

Die Gestehungskosten, P für je 1000 k Roheisen, setzen sich zusammen:

1. aus den Kosten für Eisenstein.

Aus 10000 k Eisenstein, welche frei Hütte (x + f) Mark kosten, werden erzeugt $\frac{10000 \,.\, e}{100}$ k $= \frac{e}{10}$ Tonnen Roheisen.

Die Kosten des für 1000 k Roheisen erforderlichen Eisensteins betragen sonach $(x + f) \,.\, \frac{10}{e}$ Mark.

2. aus den Kosten für Kalkstein.

Für 1 Th. Kieselsäure sind 2,5 Th. Kalkstein zuzuschlagen, von welchen der in dem Eisenstein enthaltene kohlensaure Kalk in Abzug zu bringen ist. Für 10000 k Eisenstein mit r Proc. Kieselsäure und E Proc. kohlensaurem Kalk sind also $100 \,.\, (2{,}5 \,.\, r - E)$ k Kalkstein zuzuschlagen.

Aus 10000 k Eisenstein werden 100 . e k Roheisen erzeugt, es sind also für 100 . e k Roheisen 100 (2,5 . r — E) k und für 1000 k Roheisen $\frac{1000}{100 \,.\, e} \,.\, 100 \,.\, (2{,}5 \,.\, r - E) = \frac{1000}{e} (2{,}5 \,.\, r - E)$ k Kalkstein zuzuschlagen, welche $\frac{1000}{e} (2{,}5 \,.\, r - E) \,.\, \frac{K}{10000} = (2{,}5 \,.\, r - E) \,.\, \frac{K}{10 \,.\, e}$ Mark kosten.

3. aus den Kosten für Koks.

Für 1000 k Roheisen werden v k Koks gebraucht, welche $v \cdot \frac{C+F}{10000}$ kosten.

4. aus den Generalia g.

Die Gestehungskosten des Roheisens für je 1000 k betragen hiernach $P = (x + f) \cdot \frac{10}{e} + (2{,}5 \cdot r - E) \cdot \frac{K}{10 \cdot e} + v \cdot \frac{C+F}{10000} + g$, und hieraus ergibt sich der Werth x eines beliebigen Eisensteins, wenn die Gestehungskosten des daraus dargestellten Roheisens P Mark betragen sollen, zu

$$x = \frac{P \cdot e}{10} - f - \frac{K}{100} \cdot (2{,}5 \cdot r - E) - \frac{e}{10} \cdot (v \cdot \frac{C+F}{10000} + g).$$

Als Beispiele mögen 2 Rotheisensteine dienen mit 48 bezw. 30 Proc. Eisen, 25 bezw. 12 Proc. Kieselsäure, 3 bezw. 40 Proc. kohlensaurem Kalk. Ausserdem sei f = 30, C = 115, F = 35, K = 33, v = 900, g = 5, P = 49.

Für den Eisenstein mit 48 Fe, 25 SiO_2, 3 $CaCO_3$ gilt dann

$$1)\ x = \frac{49 \cdot 48}{10} - 30 - \frac{33}{100} \cdot (2{,}5 \cdot 25 - 3) - \frac{48}{10}(900 \cdot \frac{115+35}{10000} + 5) = 96{,}765 \text{ Mark.}$$

Für den Eisenstein mit 30 Proc. Fe, 12 Proc. SiO_2, 40 Proc. $CaCO_3$ gilt

$$2)\ x = \frac{49 \cdot 30}{10} - 30 - \frac{33}{100} \cdot (2{,}5 \cdot 12 - 40) - \frac{30}{10}(900 \cdot \frac{115+35}{10000} + 5) = 64{,}80 \text{ Mark.}$$

Man erkennt hieraus, dass unter Umständen, bei entsprechendem Preis ein Eisenstein mit geringerem Eisengehalt mindestens ein ebenso werthvolles Material ist, wie ein Eisenstein mit höherem Eisengehalt; denn abgesehen davon dass kalkreiche Eisensteine leichter schmelzig sind als kieselige, gibt der Eisenstein Beispiel 2) erheblich weniger Schlacke als 1), da der Quotient $\frac{r}{e}$ im Fall 1) 0,52, im Fall 2) aber nur 0,40 beträgt. Thatsächlich verhält sich der Eisenstein 2) bezüglich Koksverbrauch, Production u. s. w. noch günstiger, als in Rechnung angenommen ist, da für v und g eigentlich niedrigere Beträge eingesetzt werden müssten, als im Falle 1), wodurch der Werth x sich für 2) noch erhöhen würde.

Analysen von Erzen und Metallen, ausgeführt im k. k. General-Probiramte in Wien theilt E. Priwoznik mit (Bergh. J. 1896, Sonderabdr.). — **Magneteisenstein** aus Val Sugana in Südtirol, untersucht von F. Lipp:

Eisenoxyd	39,14
Eisenoxydul	29,31
Kupfer	Spur
Manganoxydul	4,32
Thonerde	2,10
Kalk	3,10
Magnesia	8,50
Kieselsäure	10,80
Titansäure	0,70
Schwefelsäure	0,86
Phosphorsäure	0,034
Wasser	0,95
	99,814

Nickel-Stahl, untersucht von L. Schneider:

	I	II	III
Kohlenstoff, chem. geb.	0,52	0,41	0,32
Silicium	0,39	0,14	0,41
Phosphor	0,03	0,03	0,019
Schwefel	0,02	0,01	0,014
Mangan	0,36	0,19	0,19
Nickel	4,63	5,33	6,54
Kobalt	—	0,05	0,04
Kupfer	0,02	0,27	Spur
Eisen aus dem Abgange	94,03	93,57	92,467
	100,00	100,00	100,000

Chrom-Stahl, von der österreichisch-alpinen Montangesellschaft in Eibiswald, untersucht von L. Schneider:

Kohlenstoff, chem. geb.	0,73
Silicium	0,57
Phosphor	0,07
Schwefel	0,10
Mangan	0,81
Chrom	0,75
Nickel	Spur
Kupfer	0,08
Eisen aus dem Abgange	96,89
	100,00

Wolfram-Stahl I, eingesendet von der Werksleitung der österreichisch-alpinen Montangesellschaft in Eibiswald, untersucht von F. Lipp, II und III unbekannter Herkunft, untersucht von L. Schneider und F. Lipp:

	I	II	III
Kohlenstoff, chem. geb.	0,913 Proc.	2,16 Proc.	0,654 Proc.
Wolfram	2,133	6,97	3,846
Silicium	0,224	0,80	0,140
Phosphor	0,033	0,03	0,045
Schwefel	0,006	0,01	0,030
Mangan	0,219	1,14	0,858
Kupfer	0,012	0,01	Spur
Nickel	0,008	—	—
Chrom	—	0,29	—
Eisen aus dem Abgange	96,452	88,59	94,435

Ferro-Wolfram, untersucht von L. Schneider:

	I	II
Kohlenstoff, chem. geb.	1,52 Proc.	2,33 Proc.
Wolfram	28,27	66,20
Silicium	0,63	1,84
Phosphor	0,006	0,005
Schwefel	0,02	0,03
Mangan	1,14	0,18
Kupfer	0,002	—
Zinn	0,72	—
Titan	—	Spur
Eisen	67,62	29,20

b) *Eisengewinnung.*

Oolitische Eisenerze in Deutsch-Lothringen bespricht L. Hoffmann (Stahleisen 1896, 946). Die Förderung betrug:

	Förderung in Tonnen 1894	Förderung in Tonnen 1895	Belegschaft 1894	Belegschaft 1895
Deutsch-Lothringen . . .	3 922 052	4 222 352	3706	4339
Luxemburg	3 958 280	3 913 077	4577	—
Französisch-Lothringen . .	321 700	—	—	—
	11 097 332			

Beachtenswerth sind folgende Analysen:

Lager	Rothsand	Rothkalk	Gelbes	Gelbes	Graues	Unteres braunes	Schwarzes	Schwarzes
Grube		Neufchef	Orne	Orne	Neufchef	Orne	Neufchef	Maringen
Fe_2O_3 . . .	44,50	57,14	51,73	34,06	57,14	49,04	42,85	47,28
CaO . . .	5,3	9,50	12,30	22,45	7,00	8,63	6,00	10,16
SiO_2 . . .	33,6	7,50	8,46	15,00	9,00	16,59	24,50	15,82
Al_2O_3 . . .	4,2	5,00	4,17	9,45	6,00	6,44	10,00	6,37
P_2O_5 . . .	1,60	1,80			1,70		1,40	1,76
MgO . . .	9,5	1,20	1,37	nicht best.	1,60	2,00	1,50	2,76
Mn_2O_3 . .	nicht best.	0,25	nicht best.		0,25	nicht best.	0,50	nicht best.
S	Spur	Spur			Spur		Spur	
Glühverlust .	10,7	17,50	20,98		17,00	15,02	13,00	15,51
Zusammen .	100,4	99,89	99,01		99,69	97,72	99,75	99,72
Fe	31,15	40,00	36,21	23,84	40,00	34,33	30,00	33,10

Eisenerzlagerstätten von Mesaba in Minnesota beschreibt H. Wedding (Stahleisen 1896, 7). Beachtenswerth sind folgende Angaben:

Gewerkschaft	Gruben	Förderung 1894 t	Durchschnitts-analyse (Proc.) Eisen	Phosphor	Feuchtigkeit
Minnesota Iron Co.	Auborn	110 809	62,11	0,064	3,12
	Canton	189 457	61,21	0,048	7,31
	Norman	39 008	61,72	0,056	3,32
Lake Superior	Mountain iron grade . .	319 001	64,18	0,043	—
	Helmer grade	100 950	63,30	0,052	—
	Tubal grade	153 491	63,42	0,060	—
	Minnewas mine	2 162	64,40	0,058	—
Oliver Mining Co.	Oliver grade	172 350	63,50	0,059	9,37
	South Cide	271 214	61,00	0,075	8,90
	Preble	62 429	59,60	0,082	8,40
Biwabik Mining Co.	Biwabik	77 728	64,61	0,029	8,05
	Mesaba Biwabik . . .	12 508	62,20	0,048	9,32
	Franklin	228 399	64,44	0,033	4,83

Eine vollständige Analyse liegt von dem Biwabik-Erze vor:

Eisen	65,200 Proc.
Kieselsäure	2,790
Phosphor	0,027
Mangan	0,313
Thonerde	0,647
Kalk	0,340
Magnesia	0,123
Schwefel	0,003
Organ. und flüchtige Stoffe .	2,650

Eisenerzvorkommen in Ungarn (Berghzg. 1896, 53 u. 177); — Bohnerzlager im Schweizer Jura beschreibt M. v. Isser (Oesterr. Bergh. 1896, 200).

Eisenerzablagerungen Spaniens (Oesterr. Bergh. 1896, 587); Analysen des Bilbaoerzes ergaben:

	Venadulce		Campanil			Rubio	
	I	II	I	II	III	I	II
Fe_3O_4	82,26	80,78	80,75	84,02	73,90	79,14	83,75
SiO_2	1,35	2,63	3,24	3,20	5,70	7,20	5,25
Al_2O_3	1,53	1,38	3,10	0,40	3,80	2,40	3,20
Mn_2O_3	9,78	2,24	8,15	4,38	5,80	2,45	3,17
CaO	2,27	6,39	0,82	0,40	0,45	2,23	1,36
MgO	Spur	0,46	1,04	0,80	1,25	0,71	Spur
Schwefel	—	—	—	—	—	Spur	0,04
H_2O, CO_2 u. Verluste	3,81	6,12	2,90	6,81	1,25	5,27	2,23

Eisensande von Neu-Seeland enthalten nach E. Melcalf (Am. Iron 58, 837):

Eisenoxydoxydul . . .	82,0 Proc.
Titanoxyd	8,0
Kieselsäure	8,0

Das daraus hergestellte Roheisen:

Eisen	94,00 Proc.
Mangan	Spur
Titan	1,00
Silicium	2,12
Schwefel	0,02
Kohlenstoff	2,33

Röstung und magnetische Aufbereitung der Spateisenerze zu Allevard beschreibt H. Wedding (Verh. Gewerbfl. 1895, 369). Beim Glühen von Eisencarbonat ohne Luftzutritt zerlegt sich dieses nach der Formel:


1. $$6FeCO_3 = Fe_6O_7 + CO + 5CO_2.$$

Niemals entsteht Kohlensäure allein nach der Formel:


2. $$FeCO_3 = FeO + CO_2,$$

auch nicht


3. $$3FeCO_3 = Fe_3O_4 + CO + 2CO_2.$$

Der Zerlegungswärme tritt also eine gewisse Oxydationswärme gegenüber. Man kann dagegen die Oxydation des Eisens durch Zutritt von atmosphärischer Luft höher treiben und aus



4. $$2FeCO_3 + O = Fe_2O_3 + 2CO_2,$$

d. h. Eisenoxyd und Kohlendioxyd, nicht aber, wie Gromier annimmt, aus



5. $$3FeCO_3 + O = Fe_3O_4 + CO + 2CO_2,$$

d. h. magnetisches Eisenoxyduloxyd, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd darstellen, weil dann ja freier Sauerstoff übrig bliebe. Vielmehr müsste aus

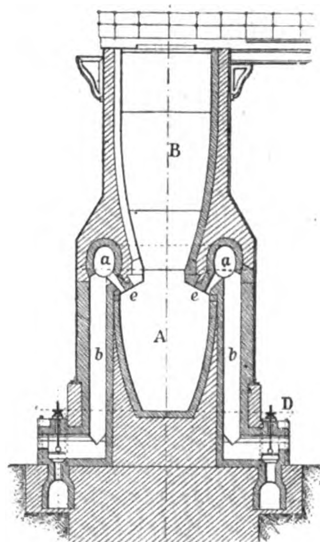


6. $$6FeCO_3 + O = 2Fe_3O_4 + CO + 5CO_2$$

werden. Für den Brennstoffaufwand ist die Zersetzung gemäss Formel 4 am günstigsten, man braucht dafür am wenigsten Kohle. Für die magnetische Aufbereitung ist sowohl die Zersetzung nach Formel 1 als auch nach Formel 6 geeignet, denn beide Oxyduloxyde sind magnetisch, wenn auch Fe_3O_4 stärker als das Fe_6O_7. Für die Verhüttung aber ist stets die Oxydbildung nach Formel 4 am besten, weil die Reduction leichter von Statten geht.

Die Röstöfen für Stückerze zu Allevard haben bei etwa $^1/_3$ der Höhe von unten ab eine Einschnürung, wobei der untere Theil *A* (Fig. 24) einen parapoloidischen Kegel, der obere *B* einen abgestumpften Kegel bildet. Ueber der Einschnürung befindet sich im Mauerwerke ein Gaskanal *a*, welchem zwei senkrechte, ebenfalls im Mauerwerke angelegte Schächte *b* das Gas aus den Generatoren mit Planrost und darunter eingespritztem Wasserdampf, durch düsenartige Oeffnungen *e* zuführen. Die Verbrennungsluft tritt durch die seitliche Ausziehungsöffnung ein. Ein Ofen liefert 25 t Röstgut in 24 Stunden mit 30 k Kohlen für 1 t, Rösttemperatur 1000°, Gewichtsverlust der Erze 28 Proc. — Die Röstöfen für gewaschene feine Erze geben Material für die Verhüttung ohne vorherige magnetische Aufbereitung und sind zweierlei Art, entweder mit nach Art der Hasenclever-Helbig'schen Oefen verlaufendem Zickzackraume (fours à chicanes) von 14 m Höhe mit Gasgeneratoren, oder Oefen in Gestalt einfach geneigter Kanäle (fours rampants). Jeder dieser Oefen röstet in 24 Stunden 25 t mit 60 k Kohle auf 1 t geröstetes Erz. Die Röstöfen auf der Eisenhütte Allevard, welche von der Grube herbeigeschafftes Erz

Fig. 24.

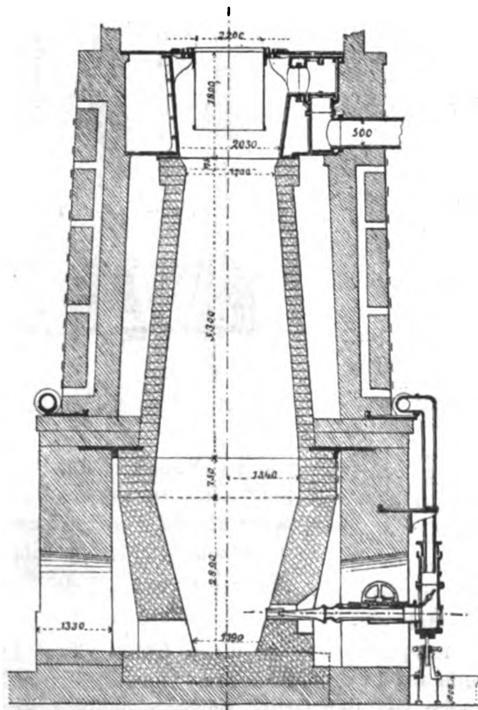


nach Absieben des nicht weiter benutzten Siebfeinen verarbeiten, sind Hoffmann'sche Ringöfen mit 30 Kammern mit Blechschiebern, erstere mit Hochofengichtgasen beheizt. Beim Ausziehen des Erzes bildet sich viel Klein.

H. Wedding (Stahleisen 1896, 771) bespricht ferner den Einfluss der Röstung auf die Reductionsfähigkeit der Eisenerze.

Ungarische Eisenerzröst- und Eisenhochöfen beschrieb A. R. v. Kerpely in einem Vortrage auf dem montanistischen Congresse zu Budapest im Sept. 1896. Eisenstein-Gasröstöfen zu Rudobánya. Die auf den Gruben der Borsoder Gruben-Gewerkschaft im Comitat Borsod auf Triasablagerungen vorkommenden Brauneisenerze, stellenweise sehr rein, enthalten häufig Ankerit, Ocker und zuweilen Baryt und gediegen Kupfer bei folgender Durchschnittszusammensetzung: 68,57 Fe_2O_3, 10,10 SiO_2, 2,24 Al_2O_3, 4,03 MnO, 1,40 CaO, 1,02 MgO, 0,11 CuO, 0,06 P_2O_5, 3,44 BaO. Die Erze werden mittels Tagebaues steinbruchmässig durch Sprengarbeit gewonnen (i. J. 1895 = 2 300 733 hk und zwar 150 000 hk für inländische Hütten, der Rest für Witkowitz) und in vier Schachtöfen mit Gasfeuerung (den Oefen von Allevard ähnlich) in Stücken geröstet. Die gerösteten Erze enthalten 70,3 Fe_2O_3, 10,72 SiO_2, 2,25 Al_2O_3, 3,91 MnO, 1,15 CaO, 0,73 MgO, 0,09 CuO, 0,07 P_2O_5 und 4,01 BaO. Ein Ofen gibt in 24 Stunden 650 bis 800 hk, ein Moser'scher Röstflammofen mit langer ansteigender Sohle von 32 qm Röstfläche für Kleinerz 400 bis 500 hk Röstgut bei 8 bis 9 k Verbrauch an Braunkohlen und 18 bis 20 Proc. Röstverlust. (Vgl. Berghzg. 1896, 407.)

Fig. 25.

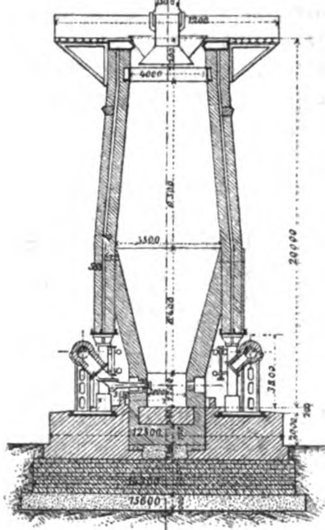


Holzkohlen-Hochofen von Gasvadia (Fig. 25), 19 km von Vajda-Hunyad entfernt, ist 11 m hoch, hat

geschlossene Brust, 1,4 m Durchmesser zwischen den Formen, 2,68 m im Kohlensack und 1,7 m an der Gicht bei 45 cbm Inhalt. Man verschmilzt Blauerze mit 31,39 Fe_2O_3, 0,34 Mn_2O_3, 1,99 SiO_2, 0,33 CaO, 0,32 MgO, 0,03 P_2O_5, 0,12 S, Spr. CuO mit 63,93 Eisengehalt und Brauneisensteine mit 75,68 Fe_2O_3, 4,58 Mn_2O_3, 3,2 SiO_2, 3,57 Al_2O_3, 0,34 CaO, 0,39 MgO, 0,03 P_2O_5, Spr. CuO mit 52,97 Proc. Eisen. Man verwendet Buchenkohle und erzeugt graues, weisses und halbirtes Roheisen auch etwas für directen Guss; für festere Gussstücke bedarf es eines Umschmelzens im Kupolofen.

Kokshochofen zu Rescicza (Fig. 26). Das Auftreten der verschmolzenen Magneteisensteine mit Rotheisensteinen im Krassó-Szörényer Comitat ist an den grösstentheils auf Trachyt und seltener auf Gneis, Syenit oder Glimmerschiefer aufgelagerten Kalkstein gebunden. Der Kokshochofen hat 20 m Höhe bei 277 cbm Inhalt und wird mit heissem Winde aus 8 Whitwellapparaten gespeist, wovon 6 eine Höhe von 16 m bei je 1000 qm Heizfläche, 2 eine Höhe von 19,8 m bei je 1874 qm Heizfläche haben. Zum Rösten dienen 6 Schachtöfen von 6 m Höhe und 4,5 m grösstem Durchmesser. Ein Ofen leistet 130 hk in 24 Stunden bei Verwendung von Kohlenlösche. Die Koks werden auf dem Hüttenwerke aus gewaschenen Steinkohlen hergestellt. Der Hochofen lieferte im Jahre 1895 bei 259tägigem Betriebe 148 645 hk Bessemerroheisen, Leistung für 1 cbm Inhalt in 24 Stunden 207 k. (Zwei Holzkohlenöfen lieferten im Jahre 1895 an 188 171 hk Roheisen, Leistung von 326 k in 24 Stunden auf 1 cbm.)

Fig. 26.



Eisenerzröstung. S. Jordan (Rev. univ. 1895, 1) empfiehlt, das Erz mit nur 0,5 Proc. Brennstoff geschichtet im Ofen zu rösten. Derselbe nimmt für die Zersetzung von 1 k Eisencarbonat 130 w an. Dieses enthält 0,621 k Eisenoxydul. 1 k Eisenoxydul erzeugt, indem es sich in Eisenoxyd umwandelt, 382 w, was 0,621 × 382 = 287 w für die 0,621 k Eisenoxydul im Carbonat entspricht.

Die Zersetzung erfordert	130 w
die Ueberoxydation macht	237
frei, es entsteht also ein Gewinn von	107 w.

Um 1 k Eisencarbonat auf 400° zu erhitzen, sind $400 \times 0,19 = 76$ w nöthig; daher vollzieht sich die Röstung theoretisch ohne Wärmeaufwand. Bei der Umwandlung nach der Formel



$$3FeCO_3 = Fe_3O_4 + 2CO_2 + CO$$

werden nur 294 w durch Oxydation von Oxydul in Oxyd frei, dagegen braucht man zur Reduction, da 7,5 k Sauerstoff aus 20,6 k Kohlensäure auf 13,1 k Kohlenstoff abgeschieden werden, $13,1 \times 2403 = 315$ w. — Die Ueberoxydation des Oxyduls in magnetisches Oxyduloxyd verbraucht also auf Kosten der Kohlensäure $315-294 = 21$ w auf 1 k Eisenoxydul, d. h. $21 \times 0,621 = 13$ w auf 1 k Eisencarbonat. Die Röstung von 1 k Eisencarbonat verlangt daher $130 + 13 = 143$ w. Man spart also durch Röstung auf Eisenoxyd gegen die Röstung auf Eisenoxyduloxyd $107 + 143 = 250$ w. — Jordan führt schliesslich an, dass die Rechnungen sich auf die neuesten Untersuchungen Berthelot's gründen, dass dagegen nach den Ermittelungen le Chatelier's (C. r. März 1895) die Zersetzung von 1 k Eisencarbonat 217 (statt 130) w erfordere, und sich die Umwandlung des Carbonats in magnetisches Oxyduloxyd durch freien Sauerstoff ohne Wärme-Gewinn oder -Verlust vollziehe, wogegen bei der Umwandlung in Eisenoxyd durch freien Sauerstoff 65 (statt 107) w frei werden, dass aber an der Schlussfolgerung nichts geändert werde.

Füllstein für Winderhitzer u. dgl. von C. A. Brackelsberg (D. R. P. Nr. 87 728) ist aus einem der Länge nach durchlochten dreiseitigen Prisma mit entsprechend der Lochung abgeschnittenen Kanten hergestellt, so dass letztere bei einer Drehung des Steines um seine Längsaxe über die benachbarten Steine greifen und Fortsetzungen deren Lochungen bilden.

Ausmauerung für Winderhitzer der Rheinischen Charmotte- und Dinaswerke (D. R. P. Nr. 89 089) besteht aus zwei Arten Rohren von quadratischem Querschnitt, von denen die eine Art Rohre an den Längskanten mit Rippen versehen ist, während bei der anderen Art Rohre die Längskanten abgestumpft sind, zu dem Zweck, die Rohre zu einem geordneten Verbande zusammenzusetzen, so dass die Rohre in jeder beliebigen Schicht mit jeder der Rippen die Abstumpfungen der drei Nachbarrohre berühren.

Bodenstein für Schachtöfen. Nach H. Bansen (D. R. P. Nr. 84 066) münden die halbkreisförmigen, zweckmässig mit Nebenarmen zu versehenden Kanäle jeder für sich gesondert nach aussen, zum Zweck der Fortleitung von Blei unter Vermeidung der Oxydation.

Eiserne Tragkränze für den Schacht von Hochöfen empfiehlt F. Burgers (D. R. P. Nr. 88 845).

Hochofenschacht ohne Mauerstein wurde nach Büttgenbach (Oesterr. Bergh. 1896, 141) i. J. 1867 errichtet und bewährte sich. Ueber die Aufgaben des Hochofenschachtes stellt er folgende Betrachtungen an: für Gestell und Rost hat das Bestreben, diese Ofentheile durch Wasser zu bespritzen oder Circulationen kühl zu halten, überall

Eingang gefunden. Bei einem geregelten normalen Gang des Hochofens sollen die Erze beim Herabsinken durch den Schacht in den oberen Räumen nur Feuchtigkeit, etwas tiefer das Hydratwasser und noch tiefer ihre etwaige Verbindung mit Kohlensäure verlieren. Bei geregeltem Gange muss die Temperatur der aufsteigenden Verbrennungsproducte hinreichen, um das zu bewirken. Soll das auf Kosten des beigeschichteten Brennstoffes geschehen, so ist der Gang ein vitiöser. Die so vorbereiteten Erze schliessen sich dadurch auf und treten etwa auf halber Schachthöhe in den Reductionsraum. In diesem soll die Temperatur nicht höher steigen, als es zu der Reduction der Metalloxyde erforderlich ist; das sind in diesem Falle Eisen und Mangan. Die Reduction soll nur durch die aufsteigenden Gase bewirkt werden, daher soll die Temperatur eben genügen, um das Brennmaterial in der dunklen Gluth zu erhalten, wobei es die durch Desoxydation der Metalloxyde aus Kohlenoxyd umgestaltete Kohlensäuregase höher carburirt und so wieder reductionsfähig macht. Diese Arbeit wird um so vortheilhafter erzielt, je mehr die Gase die Erze durchdringen können; dann werden sie bis zum Kerne reducirt und schwammartig, ohne das eine Verfrittung einzelner Theilchen eintritt, in die unteren Rast- und Gestellräume einrücken. So vorbereitet sollen die Erze in die Kohlungszone treten und durch den in den Gasen enthaltenen Kohlenstoff carburirt werden. Das mag dann in den obersten Theilen der Rast vor sich gehen; erst in den untersten Rasttheilen soll die Temperatur so hoch steigen, dass die Kalksteinzuschläge ihre CO_2 abgeben. Beobachtungen bestätigen, dass, wenn die einige Meter über den Ansatz des Gestelles aus dem Ofen herausgeholten Kalksteine in ihrem Kern noch kohlensäurehaltig waren, der Betrieb gut war; erschienen sie ganz zu CaO durchgebrannt, so war irgend eine Betriebsstörung oder doch eine unvortheilhafte Modification desselben zu erwarten. Diese Controle des Zustandes der Kalksteine an dieser Stelle ist ein sicheres Kennzeichen für den guten Zustand im Ofen. — Die Bildung der Schlacke soll erst in der unteren Rastregion beginnen und die eigentliche Schmelzung der Beschickung, d. h. die Trennung des Metalls von den Silicaten soll sich erst in den Gestellräumen über den Formen bewerkstelligen. Dort und bis in den untersten Stellen des Rast hinein soll dann auch die eigentliche, hohe Schmelzhitze ergänzende Verbrennung der Kokes stattfinden. Die höher gelegenen Räume sollen nur so heiss sein, dass die durchziehenden hochoxydirten Gase sich wieder mit Kohlenstoff sättigen und so die weitere Reduction, beziehungsweise Carburation, bewirken können. Daraus folgt, dass wenn die Hitze im Schachtraume so hoch steigt, dass sich in den Erzen verschlackbare Silicate bilden können, diese die Erze verfritten, und die desoxydirende Wirkung der aufsteigenden Gase verhindern oder doch schwächen; ebenso gehen solche verfrittete Erze durch den Kohlungsraum ohne Aufnahme von Kohlenstoff aus den carburirenden Gasen. Dieser ganze Vorgang muss dann in den tieferen Ofenräumen auf Kosten von Brennstoff vor sich gehen, und wird dann nie so vollständig erfolgen, wie bei der Desoxydation und Carburation durch den

aufsteigenden Gasstrom. Daraus folgt auch, dass bei einem Ofenbetrieb, wo die Erze völlig desoxydirt in die Nähe des Gestelles rücken, der ganze Schmelzprocess ein regelmässigerer ist und die Producte gleichmässiger werden. — Steigt die Temperatur an irgend einer Stelle im Schachtraume so hoch, dass die Erze, wenn auch nicht schmelzen, doch verfritten, so können sie nur in Berührung mit dem Kohlenstoff des Brennstoffes reducirt werden, was dann immer auf Kosten und mit grösserem Aufwand an Brennstoff stattfindet. Verbrennt in irgend einem Theile des Schachtraumes Kokes oder Kohle, so entwickelt sich jedenfalls dabei in nächster Umgebung der Verbrennungsstelle eine so grosse Hitze, dass die hierdurch absinkenden Erze so weit verschlacken, dass ihre Desoxydation durch den Gasstrom verhindert wird, um so mehr, da diese Verschlackung nicht mit dem zugegebenen Kalksteine stattfindet, sondern sich Silicate mit den Metalloxyden der zu gewinnenden Metalle bilden, die dann um so schwerer reducirbar werden, wobei leicht Rohgang eintritt. — Diese Betrachtungen führten Büttgenbach zu der Folgerung, dass die von aussen zugeführte Abkühlung des Schachthemdes nur von Vortheil für den Hochofenbetrieb sein könne, und dass die Rückwirkung vortheilhaft für die Erhaltung der Schachtbekleidung sein müsse. — Er schlägt schliesslich vor, beim Aufbauen des Schachtes die Steinumhüllung ganz fortzulassen und den Schacht einfach aus einem Blechmantel ohne jede innere Bekleidung zu errichten. Der Mantel dürfte so zu construiren sein, dass die Ringe glatt aufeinander stossend, von aussen mit breiten Eisenbändern, bei von innen versenkten Nieten aneinander gehalten werden, so dass der innere Raum ganz glatt erscheint.

Kokshochofenbetrieb in Deutschland bespricht F. W. Lürmann (Z. Ingen. 1896, 21 u. 1218). Der erste Kokshochofen in Deutschland wurde am 21. Sept. 1796 angeblasen.

Der zweite und der dritte Kokshochofen in Deutschland wurden 1802 auf der damals fiskalischen Königshütte in Oberschlesien in Betrieb gesetzt, der vierte 1805 auf der Hohenlohehütte, der fünfte auf der Antonienhütte 1808 gebaut, aber erst 1820 in Betrieb genommen. Der sechste Kokshochofen wurde 1809 in Königshütte erbaut, ein siebenter ebendaselbst 1821. In den 30er Jahren folgten dann in Oberschlesien Falvahütte und Laurahütte mit der Erbauung solcher Oefen. (Vgl. Stahleisen 1896, 801.)

In Rheinland-Westfalen, wo die Eisenindustrie schon Jahrhunderte geblüht hatte, wurden die ersten Versuche, Roheisen mit Koks darzustellen, im J. 1790 auf der Gutehoffnungshütte bei Sterkrade von Eversmann angestellt; sie hatten jedoch schlechte Ergebnisse, denn der Hochofen konnte nicht in Hitze erhalten werden. Noch im J. 1833 konnte auf dieser Hütte, obwohl sie schon warmen Wind anwendete, mit Koks kein brauchbares Eisen erzeugt werden, und selbst im Anfange der 40er Jahre wurden dort erst 12 Proc. Kokszusatz im Hochofen verwandt. Auf der fiskalischen Saynerhütte bei Neuwied fanden 1820 Probeschmelzen mit Koks von der Saar und 1821 mit solchen von der Ruhr statt; 1824 bezog dieses Werk jedoch die Koks wieder aus dem Saargebiet, weil damit besseres Roheisen erzeugt werden konnte, wahrscheinlich weil die westfälischen Koks mit dem schwachen Gebläse nicht zu vergasen waren. Aus dem Saarbezirk bezog auch das lothringische Eisenhüttenwerk Hayingen seit 1825 regelmässig Koks. Im J. 1836 wurde auf der fiskalischen Loherhütte bei Dahlbruch Müsener Spateisenstein mit Koks verschmolzen, welche aus dem Ruhrbezirk bezogen waren;

die Verhüttung von Koks scheint damals auf diesem Werk dauernd eingeführt zu sein.

Noch 1837 wurden 90,4 Proc. des gesammten Roheisens in Preussen mit Holzkohlen, 0,8 Proc. mit gemischtem Brennstoff und nur 8,8 Proc. mit Koks erzeugt; dagegen wurden schon 31,8 Proc. der gesammten Stabeisenerzeugung mit Steinkohlen gewonnen. Im Saarbezirk wurde dann 1840 in Geislautern, 1841 auf der Rheinböllerner und 1842 auf der Neunkirchener Hütte der Hochofenbetrieb ausschliesslich mit Koks eingeführt. Der erste lediglich mit Koks betriebene Hochofen in Westfalen war der jetzt nicht mehr bestehende Truppacher Ofen bei Siegen, der 1847 gezwungen wurde, zum Koksbetriebe überzugehen, weil er nicht zu der den Holzkohlenbedarf regelnden Hütten- und Hammerordnung des Siegerlandes gehörte. Im Ruhrbezirk wurde der erste Kokshochofen 1848 auf der Friedrich-Wilhelmshütte in Mülheim a. d. R. gebaut und 1850 in Betrieb gesetzt. Im J. 1851 folgte ein Hochofen der Firma Ch. Detilliena & Co. in Borbeck. Seitdem sind in Deutschland nur noch Kokshochöfen gebaut, und so sind die jetzigen grossen mustergiltigen Werke entstanden, auf die unser Vaterland stolz sein kann. Es sind gegenwärtig 220 Kokshochöfen in Deutschland vorhanden und 9 im Bau.

Die Zunahme der Abmessungen zeigt die folgende Tabelle:

Jahr	Bezeichnung des Hochofens	Höhe mm	Gichtweite mm	Kohlensackdurchmesser mm	Gestellweite mm	Inhalt cbm
1796	erster Kokshochofen in Deutschland und auf dem europäischen Continent in Gleiwitz	12 900	1250	3450	800/600	49,83
1804/8	Kokshochofen der Königshütte, O/S.	13 300	1220	3660	915/585	51,91
1834	„ mit Winderhitzer der Königl. Saynerhütte	10 690	1045	2825	785/497	29,49
1840	Kokshochofen der Königshütte, O/S.	15 240	1830	4270	815/355	104,04
1850	„ „ „ „	15 065	1880	4700	1255/785	112,69
1853	„ mit Winderhitzer in Hörde	16 065	3140	5020	1250/945	169,24
1855	erster deutscher Kokshochofen mit Rauhgemäuer in Nesslinghausen bei Schwelm	14 130	2825	4920	2200	176,88
1865	Kokshochofen der Ilseder Hütte . .	17 445	3800	5000	1880	208,95
1860/70	„ „ Königshütte, O/S.	15 535	3765	4920	3300/2197	207,02
1867	erster Kokshochofen mii geschlossener Brust und Schlackenform, von Lürmann erbaut auf Georgs-Marienhütte in Osnabrück	17 108	4184	5178	2196	219,10
1876	Kokshochofen der Gutehoffnungshütte in Oberhausen	21 000	3400	5500	2100	293,45
1886	Kokshochofen ohne Blechmantel in Hörde	19 150	3500	600	2500	325,56
1888	erster Kokshochofen mit freistehendem Gestell nach Lürmann	23 000	4050	6400	3100	434,03

In dem 25jährigen Zeitraum von 1870 bis 1895 hat sich die Roheisenerzeugung um das 3,7fache vermehrt, nämlich von 1 563 682 t auf 5 788 798 t. Während 1821 die Roheisenerzeugung in Preussen 38 000 t betrug und der Centner Roheisen 5 Thaler, die Tonne also 300 Mark kostete, stellt letztere sich heute

durchschnittlich auf etwa 57,5 Mark, d. h. auf nur 19 Proc. des Preises vor 75 Jahren. In ganz Deutschland dürften 1821 nur etwa 60000 t Roheisen dargestellt sein, die einen Werth von 18 Millionen Mark darstellten. Wenn man das erfreuliche Ergebniss betrachtet, so muss man nicht vergessen, dass es erreicht werden konnte, obgleich die deutsche Eisenindustrie die Rohstoffe aus so grossen Entfernungen wie keine andere in der Welt zusammenschleppen lassen muss, und trotzdem die vor 25 Jahren durch die Reichsverfassung gewährleistete Herabsetzung der Eisenbahnfrachttarife für Rohstoffe noch immer nicht ins Leben getreten ist.

Die folgende Zusammenstellung zeigt die Mengen der verschiedenen Arten von Roheisen, welche in Deutschland in den 13 Jahren von 1883 bis 1895 hergestellt wurden:

Jahr	Puddelroheisen und Spiegeleisen		Bessemerroheisen		Thomasroheisen		Giessereiroheisen		Summe
	t	Proc.	t	Proc.	t	Proc.	t	Proc.	t
1883	2 167 576	64,1	495 920	14,7	369 685	10,9	347 607	10,3	3 380 788
1884	2 202 247	61,6	486 083	13,6	488 746	13,7	395 079	11,3	3 572 155
1885	2 163 797	57,7	472 468	12,6	668 065	17,8	447 445	11,9	3 751 775
1886	1 696 839	50,8	426 428	12,8	835 178	25,0	381 358	11,4	3 339 803
1887	1 906 329	48,8	432 090	11,1	1 076 140	27,5	492 805	12,6	3 907 364
1888	2 064 016	48,8	395 878	9,3	1 253 308	29,5	516 282	12,4	4 229 484
1889	2 047 677	46,6	405 490	9,3	1 402 444	32,0	531 893	12,1	4 387 750
1890	2 029 139	44,5	438 527	9,6	1 555 693	34,1	539 666	11,8	4 563 025
1891	1 747 130	39,2	384 196	8,7	1 704 279	38,3	616 414	13,8	4 452 019
1892	1 842 167	38,4	313 819	6,6	2 006 400	41,8	630 617	13,2	4 793 003
1893	1 564 285	31,9	351 240	7,0	2 271 293	45,7	766 330	15,4	4 953 148
1894	1 608 760	28,9	442 614	8,0	2 621 525	47,2	886 432	15,9	4 559 322
1895	1 524 334	26,3	444 495	7,7	2 898 476	50,1	921 493	15,9	5 788 798

Darstellung von Roheisen mit niedrigem Phosphorgehalt. Nach H. Tholander (Jernk. 1895) kann im Allgemeinen der Hochöfner recht wenig thun, um den Phosphorgehalt des Eisens zu ändern, wenn dasselbe aus bestimmten Erzen mit einem bestimmten Kohlenstoffgehalt dargestellt werden soll. Das Roheisen wird vielmehr so, wie es das Erz, der Kalk und die Kohlen machen. Durch Anwendung heissen Windes würde, wenn u. U. 10 Proc. Holzkohlen gespart werden könnten, der Phosphorgehalt um 0,0015 Proc. vermindert werden. Von manchen Seiten wird auch bemerkt, dass durch erhöhten Betrieb, wobei sich der Ofengang an und für sich wohl befand, der Phosphor im Eisen sich erhöhte, natürlich bei unveränderter Beschickung. Ist das richtig, so könnte man es so erklären, dass, wenn der Ofengang reiner wurde, der Phosphor vollkommen ausreducirte. Ein Mittel zum Niederhalten des Phosphors im Eisen dürfte es sein, die Kohlen gut geschützt gegen Regen und Schnee in luftigen und trocken gelegenen Kohlenmagazinen aufzubewahren, und zwar eine erhebliche Zeit hindurch, ehe man sie anwendet. Beim Einmachen müssen sie von Staub genau befreit werden; eigens für Eisen mit wenig Phosphor bestimmte Kohlen sind auch aus entrindetem Holz zu gewinnen. (Vgl. Oesterr. Bergh. 1896, 20.)

Titanhaltige Erze im Hochofen sind nach A. J. Rossi (Am. Manuf. 58, 333) nicht so übel, als meist angenommen wird. Beachtenswerth sind folgende Analysen leichtschmelziger dünnflüssiger Schlacken:

SiO_2 . . .	11,94	14,82	16,00	15,60	18,00
TiO_2 . . .	38,20	32,90	28,48	40,50	34,50
Al_2O_3 . .	15,00	10,45	12,00	10,00	12,70
CaO . . .	23,40	21,02	26,00	24,00	27,60
MgO . . .	6,50	9,50	10,00	8,00	10,00
FeO . . .	5,00	4,50	6,50	2,00	—

Titan fördert die Bildung von gebundenem Kohlenstoff im Eisen, Phosphor die des graphitischen.

Die oberschlesische Berg- und Hüttenindustrie bespricht eingehend F. G. Bremme (Stahleisen 1896, 755).

Vorschläge zu einer Hochofenanlage zu einer Selbstregenerirung der Gase macht A. Wolski (Stahleisen 1896, 706); in vier verschiedenen Höhen des Hochofens soll Luft eingeblasen werden.

Die Gewinnung der Nebenerzeugnisse aus den Gasen der schottischen Hochöfen wird in den „Transactions of the Institution of Engineers and Shipbuilders in Scotland“, Heft 25 1896 besprochen. Die Einführung der geschlossenen Gicht, bei der die Gase gesammelt und unter die Kessel und in die Winderwärmer geführt wurden, bedeutete einen erheblichen Fortschritt, weil der grösste Theil der Kohle, der ausserhalb des Hochofens verbrannt werden musste, in Wegfall kommen konnte. Es zeigte sich aber bald, dass bei Anwendung des von den Oefen kommenden ungereinigten, namentlich viel Theer enthaltenden Gases, bei der Verbrennung unliebsame Störungen auftraten, so dass man darauf Bedacht nahm, den Theer vorher abzuscheiden und ihn womöglich in ein verkäufliches Product überzuführen.

Die entgegenstehenden Schwierigkeiten schienen allerdings fast unüberwindlich zu sein, da die zu behandelnde Gasmenge infolge des eingeblasenen Windes und anderer Umstände etwa 13mal so gross ist, als die Gasmenge, welche sonst 1 t Kohle liefert. Die in den Gasen der Kohle enthaltenen Nebenerzeugnisse befinden sich also in den Hochofengasen in 13facher Verdünnung. Eine weitere Schwierigkeit liegt in der hohen Temperatur, mit der die Gase den Ofen verlassen. Es beträgt diese etwa 150°, welche auf unter 22° herabgesetzt werden muss, um mit Erfolg Theer und Ammoniak abscheiden zu können. Weil das Kohlengas sich im Gemisch mit Luft befindet, ist es als ein explodirbares anzusehen, und die Vorkehrungen, um sich gegen diese Gefahr zu schützen, vermehren noch weiter die Schwierigkeiten und Anlagekosten. Die ersten Versuche, alle diese Schwierigkeiten zu überwinden, sind 1879 von M'Cosh und Alexander auf den „Gartsherrie Iron Works“ gemacht, und heute gibt es noch kaum ein Hochofenwerk in Schottland ohne derartige Gewinnungsanlagen. Wenn das Gleiche nun nicht für die englischen und waliser Hochöfen zutrifft, so ist dies lediglich auf die Art

der zur Anwendung kommenden Kohle zurückzuführen. Ist die Kohle nicht hart genug, um im rohen Zustande im Ofen zur Verwendung gelangen zu können, so muss sie vorher verkokt werden. Schottland besitzt grosse Lager von sogenannter Splintkohle, welche durchschnittlich 40 Proc. flüchtige Bestandtheile enthält, welche ihrerseits reich sind an Theer und Ammoniak bildenden Bestandtheilen, so dass die schottischen Hochöfen dank der Härte und der genannten günstigen Eigenschaften der zur Anwendung kommenden Kohle vor den englischen Hochöfen einen grossen Vorsprung haben. — Zur Gewinnung der Nebenerzeugnisse aus den Hochofengasen stehen in Schottland fünf mehr oder weniger von einander abweichende Methoden in Anwendung. Drei derselben, bekannt unter den Namen als Gartsherrie-, Dempster- und Hendersonprocess, sind auf der Abkühlung der Gase begründet, und die beiden anderen Methoden, bekannt unter den Namen als Summerlee- und Langloanprocess, sehen von der Abkühlung der Gase ab und benutzen Säuren zur Abscheidung der Nebenerzeugnisse. — Bei einer Anlage zur Verarbeitung der Gase von 4 Hochöfen beträgt die in 24 Stunden gelieferte Gasmenge über eine Million Cubikmeter. Das die Gase aufnehmende Sammelrohr hat einen Durchmesser von fast 2,5 m. Das Fortbewegen der Gase geschieht durch mehrere in der Anlage stehende Exhaustoren. Man hat darauf Bedacht genommen, die dem Gase innewohnende Temperatur möglichst zu schützen, und hat daher das Sammelrohr mit einem Futter von feuerfesten Steinen versehen. Von dem Sammelrohr gelangt das Gas zunächst in den sogenannten Theerwascher, einen grossen rechteckigen Raum, dessen Boden nach den Seitenwänden zu geneigt ist. Durch Querwände ist dieser Raum in einzelne Abtheilungen gebracht. Diese Wände haben unten ausgezackte Kanten, welche in flüssigen Theer eintauchen. Bei der Fortbewegung des Gases wird dieses gezwungen, sich durch die Zacken und den Theer einen Weg zu suchen. Es findet also eine sehr innige Berührung zwischen Gas und Theer statt. Einmal verursacht die hohe Temperatur des Gases eine Verdampfung des dem Theer beigemengten Wassers, man erreicht also eine willkommene Entwässerung des Theers, und dann bewirkt die innige Berührung eine Abscheidung der im Gase vorhandenen Theertheilchen. Der auf dem Boden des Behälters sich ansammelnde Theer wird von Zeit zu Zeit in Sammelbehälter abgelassen. Nach dem Verlassen dieses Apparates hat das Gas etwa 55° von seiner Temperatur verloren und gelangt nun zur Beendigung der Abkühlung in den sogenannten Condenser. — Derselbe besteht aus acht Abtheilungen. Jede hat ein System von 18 Paar Röhren, welche 16,5 m hoch sind und einen Durchmesser von 0,5 m haben. Die Anordnung ist so getroffen, dass das Gas in dem einen Röhrenpaar aufsteigt und in dem folgenden wieder absteigt, bis es schliesslich bei dem letzten Röhrenpaar anlangt, wobei die Temperatur auf 22° und darunter gesunken ist. Bei heissem Wetter ist es erforderlich, gegen den oberen Theil der Rohre Wasser zu spritzen, welches an den Rohren abwärts läuft und somit weiter zur Kühlung beiträgt. Die in dem Condenser erhaltenen

Condensationsproducte, Theer und Gaswasser, gelangen in einen sogen. Separator, wo sie zur Ruhe kommen und sich nach ihrem spec. Gew. trennen. — Von dem „Condenser“ gelangt das Gas in einen Wascher, der ganz ähnlich ausgestattet ist wie der vorhin beschriebene Theerwascher. Derselbe ist 18,3 m lang, 3,8 m breit und 2,1 m hoch. Das Gas wird in diesem Apparat nicht mehr mit Theer, sondern mit Gaswasser in Berührung gebracht, wobei sich dieses durch Ammoniakaufnahme aus dem Gas so weit anreichert, dass es zur Fabrikation auf schwefelsaures Ammoniak geeignet wird, während der sich abscheidende Theer zur Speisung des ersterwähnten Theerwaschers Verwendung findet. Hinter diesem Wascher stehen die 3 Exhaustoren, von denen jeder eine stündliche Leistung von 25 000 cbm hat. In dem Exhaustorenhause sind Manometer angebracht, um die Druckverhältnisse des Gases in den einzelnen Apparaten controliren zu können. Hinter den Exhaustoren befindet sich noch ein Schlusswascher, der ganz so eingerichtet ist wie die bereits beschriebenen. Es findet hier nur der Unterschied statt, dass das Gas in diesem Apparat durch die Waschflüssigkeit gepresst wird, während es bei den anderen Apparaten durchgesaugt wurde. Die Speisung des Apparats geschieht durch kaltes Wasser und werden hier die letzten Reste Theer und Ammoniak aus dem Gas herausgeholt. Die erhaltenen Waschflüssigkeiten dienen zum Speisen der erstgenannten Wascher. Das gereinigte Gas wird nun durch ein 1,5 m weites Rohr den Kesseln und Winderhitzern zugeführt. Der erhaltene Theer gelangt zunächst in Tiefbehälter, von wo aus er durch Pumpen in hochliegende Behälter gehoben wird, um dann sofort zur weiteren Behandlung durch Destillation Verwendung zu finden. Die hierzu dienenden Kessel haben unter dem Boden eine Feuerung und werden mit Gas beheizt. Jeder Kessel ist mit einem Schlangenkühler versehen, der in einem Wasserbehälter steht. Beim Abtreiben geht zunächst eine erhebliche Menge Wasser über, es folgt sodann leichtes Oel, welches mit dem Fortschreiten des Processes schwerer wird. Die Destillationsproducte kühlen sich in dem Schlangenkühler ab und trennen sich nach ihrem spec. Gew. Das Wasser, welches noch geringe Mengen Ammoniak enthält, geht in die Condensationsanlage zurück, um zur Speisung der Wascher Verwendung zu finden. Das erhaltene Oel wird in Fässer gefüllt und ist dann zum Verkauf fertig. Das nach beendigter Destillation in der Blase zurückbleibende Theerpech wird zunächst in cylindrische Kühler und aus diesen in offene Behälter abgelassen, in welchen es erstarrt, dann aufgebrochen und verschickt wird. Die in der Condensationsanlage erhaltene Ammoniakflüssigkeit wird durch Pumpen in einen hochliegenden Behälter gehoben, von dem aus die Apparate zur Verarbeitung der Ammoniakflüssigkeit auf schwefelsaures Ammoniak gespeist werden. Es genügen hierzu zwei Apparate, welche eine verticale cylindrische Gestalt haben. Jeder Apparat hat 11 wagrechte Scheidewände. Auf jeder Scheidewand stehen eine grosse Anzahl nach oben gehender offener Röhren, welche jede von einer Art Glocke überdeckt ist, deren unterer Rand mit Auszackungen versehen

ist. Von jeder Abtheilung des Apparates zur nächsten unterhalb liegenden sind Ueberfallrohre angebracht, welche so angeordnet sind, dass das in die oberste Abtheilung einlaufende Ammoniakwasser diese nur bis zu einer gewissen Höhe anfüllt, wobei aber die Auszackungen der Glocke vollständig bedeckt sind. Durch das Ueberfallrohr gelangt dann das überlaufende Wasser in die nächstfolgende untere Abtheilung, wo ebenfalls wieder Abschluss der Auszackungen stattfindet u. s. w. In die unterste Abtheilung wird Dampf eingeführt, dieser sucht sich durch die Auszackungen der Glocke einen Weg nach oben und nimmt dabei Ammoniakgas aus der Flüssigkeit auf. Oben wird beständig Ammoniakwasser, unten beständig Dampf zugeführt. Aus der obersten Abtheilung wird der Ammoniakdampf durch Rohre in ein mit Blei ausgeschlagenes und mit Schwefelsäure gefülltes Gefäss geleitet, in welchem die Bildung des schwefelsauren Ammoniaks vor sich geht. — Es ist eine erwiesene Thatsache, dass man mit dem Gase völlig imstande ist so viel Dampf zu erzeugen, als zum Betriebe der Gebläsemaschine erforderlich ist, und dabei noch in einem Theil der Winderhitzer den Gebläsewind auf eine hohe Temperatur zu bringen. In dem angeführten Beispiel einer an vier Hochöfen angeschlossenen Condensationsanlage heizt das Gas 17 grosse Hochdruckkessel, bedient 3 Regenerativwinderhitzer und dient noch zum Abdestilliren des Theers und zum Verdampfen eines Theiles der Abwässer der Ammoniakdestillirapparate. — Auf jede Tonne in den Ofen eingesetzte Kohle werden erhalten: 31,8 *l* Theeröl, 39 k Theerpech sowie 11,3 k schwefelsaures Ammoniak. Das Theeröl findet in ausgedehntem Maasse Anwendung als Beleuchtungsmaterial, zur Anreicherung geringwerthigen Leuchtgases u. dergl; auch findet es Verwendung als Feuerungsmaterial auf Dampfschiffen und bei sonstigen Feuerungen. Theerpech findet Anwendung zur Asphaltirung von Strassen u. dergl. Die hervorragendste Verwendung ist aber diejenige zur Herstellung von Steinkohlenbriketts. — Bei dem gegenwärtig niedrig stehenden Preise des schwefelsauren Ammoniaks stellt sich der Gewinn aus den Nebenerzeugnissen f. d. Tonne Eisen auf etwa 3 M. Die Mengen an Theer und Ammoniak, welche durch das neue Verfahren auf den Markt geworfen werden, sind keine geringfügigen. Nimmt man das Ausbringen an schwefelsaurem Ammoniak f. d. Tonne Kohle zu 11,3 k und den durchschnittlichen jährlichen Kohlenverbrauch der schottischen Hochöfen zu 2 500 000 t an, so beträgt die Herstellung an schwefelsaurem Ammoniak für Schottland für ein Jahr 28 250 t. (Vgl. Stahleisen 1896, 383.)

Zur directen Eisen- und Stahlerzeugung empfiehlt C. Otto (D. R. P. Nr. 86 875) ein von aussen befeuertes, den Feuergasen gegenüber geschlossenes Reductionsgefäss, dadurch gekennzeichnet, dass innerhalb und ausserhalb desselben eine Hochdruckatmosphäre unterhalten und das im Reductionsraum erzeugte Gas der Feuerung zugeführt wird. (Z. angew. 1896, *476.)

Reduction von Eisenoxyd. Nach J. Braithwaits (Chem. N. 72, 211) wird mehrmals über überschüssiges Eisenoxyd in gelinder

Rothglut geleitetes Kohlenoxyd vollständig zu Kohlensäure oxydirt. Durch überschüssiges Magneteisen werden $^2/_3$ des Kohlenoxyds oxydirt, durch Eisenoxydul nur $^1/_3$. Ist das Eisen vollständig reducirt und sinkt die Temperatur unter Rothglut, so findet Abscheidung von Kohlenstoff und Bildung von Kohlenoxyd statt. Durch rothglühendes Eisen wird Kohlensäure zu $^2/_3$ ihrer Menge reducirt, durch Eisenoxydul zu $^1/_3$, durch Magneteisen gar nicht.

Zur directen Darstellung des Eisens aus seinen Erzen haben sich nach E. Servais und P. Gredt (D. R. P. Nr. 89179) als vortheilhafte Reductionsmittel, welche keinen freien Kohlenstoff enthalten und trotzdem in ihrer Wirksamkeit nicht nur dem freien Kohlenstoff gleichwerthig, sondern sogar überlegen sind, organische Verbindungen, welche bei verhältnissmässig niederer Temperatur (unterhalb 130°) flüssig werden, erwiesen. Derartige Verbindungen, welche ihre Wirkung bei bedeutend niedrigerer Temperatur als der freie Kohlenstoff auszuüben vermögen, sind mineralische oder vegetabilische Oele, Fette und Harze. Namentlich hat sich die Verwendung von Petroleum oder Petroleumrückständen gut bewährt. Man benutzt 20 bis 25 Proc. von dem zu producirenden Eisen.

Herstellung von Eisenschwamm geschieht nach W. Mills (D. R. P. Nr. 88 844) durch Einwirkung eines reducirenden Gases, besonders von Kohlenoxyd, unter Druck auf Eisenoxydul, wobei im Falle der Kohlenoxydanwendung das bei der Reduction entstehende Gas durch glühende Kohle (Koks, Holzkohle) geleitet und so zu Kohlenoxyd wieder regenerirt werden kann, um ganz oder zum Theil für den Reductionsprocess wieder benutzt werden zu können.

Schlackenziegelfabrikation auf der Hütte Königinhof in Böhmen (Berghzg. 1896, 343). Die Hochöfen schmelzen böhmische sog. Chamoisite, oolithische, unreine, thonige, dichte Siderite der böhmischen Untersilurformation mittels Koks, wobei eine Schlacke von etwa folgender Zusammensetzung abfällt:

SiO_2	25,8	bis	27,0 Proc.
FeO	1,7	„	5,5
Al_2O_3	17,3	„	19,3
CaO	51,4	„	51,5
MgO	2,5	„	0,4
MnO	0	„	0
Schwefel . . .	1,3	„	1,8

Diese Schlacke, wenn sie zu Sand granulirt wird, eignet sich vortrefflich dazu, um mit Aetzkalk gemengt, zu einer cementartigen Masse zu erhärten, welche den sog. Schlackenziegel vorstellt, wenn das erwähnte Gemenge geformt wird. Die so erzeugten Schlackenziegel, deren jeder $4^3/_4$ k wiegt, haben eine Druckfestigkeit von bis 18 k, obwohl sie nur bis zur Druckfestigkeit von 12 k/qc in Anspruch genommen werden können, um beim Bau zu entsprechen. Man kann demnach mit völliger Sicherheit 1000 Ziegel übereinander schichten, ohne dass der unterste

vom Gewichte der Masse zerdrückt werden würde. Es hält nämlich die Breitfläche des Schlackenziegels den Druck von 4870 k aus, der beim Bau demnach als zulässig erkannt und gestattet werden kann. Die neu erzeugten Schlackenziegel halten mit Mörtel ebenso gut wie die rothen Lehmbacksteine. Die Erzeugung der Schlackenziegel beruht auf dem Grundsatze, dass man aus dem Schlackensande unter Zusatz von Aetzkalk ein solches Gemenge bildet, welches einem Cement ähnlich ist, also etwa die mittlere Zusammensetzung von:

SiO_2	23 Proc.
Al_2O_3	7,5
Fe_2O_3	4
CaO	62
MgO	4,2

mit den üblichen oder zulässigen Schwankungen besitzt oder besitzen soll. Indessen sieht man, dass die Hochofenschlacke kein Fe_2O_3, wie der gewöhnliche Cement, enthält, dass demnach der Gehalt an Al_2O_3 grösser sein kann, um sich der Voraussetzung, ein cementähnliches Material zu erzeugen, zu nähern. Thatsächlich haben die erzeugten Schlackenziegel die schwankende Zusammsetzung von etwa:

SiO_2	26,5 Proc.
Al_2O_3	17
CaO	52

wenn die anderen in geringeren Mengen vorkommenden Gemengtheile vernachlässigt werden. — Um die Schlackenziegel zu erzeugen, granulirt man die Schlacke zu Sand, den man mit dicker Kalkmilch, je nach dem verlangten Kalkzusatze, mischt und durch Pressen formt. Der Kalk hat die Zusammensetzung:

SiO_2	0,2	bis	0,6 Proc.
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$.	0,2	„	0,8
$CaCO_3$	98,4	„	97,0
$MgCO_3$	0,9	„	1,9

Die glühend flüssige Schlacke, so wie sie aus der Hochofenbrust durch die Stichöffnung abfliesst, wird in eine geneigte Gusseisenrinne geleitet, durch welche ein hinreichender Strom kalten Wassers fliesst. Dadurch wird die Schlacke abgeschreckt, wodurch sie theils in scharfkantigen Sand, theils in sehr spröde Klümpchen zerfällt, welch' letztere sich durch geringen Druck zerdrücken lassen. Die kalkreichen und magnesiaarmen Schlacken zerfallen bei langsamer Abkühlung in Staub, bei plötzlicher Abschreckung im kalten Wasserstrome aber zu scharfkantigem Sande, welcher, da die Schlacke, wie oben angeführt, nur wenig FeO und kein MnO enthält, weiss oder lichtgrau gefärbt ist. Bei der Abschreckung der Schlacke zersetzt sich ein Theil des CaS (denn die Schlacke enthält viel S) zu H_2S und SO_2. — Der Schlackensand gelangt in Sammelkästen, aus denen er mittels Schöpfkörben, deren Wände durchlöchert sind, gehoben und in die Ziegelförmerei geführt wird. Nun geschieht die Mischung mit der Kalkmilch auf die Art, dass man den

Schlackensand in die Rührvorrichtung mit Schaufeln einführt, während die Kalkmilch in der nöthigen Menge zufliesst. Das Gemenge wird nun geformt, und zwar im Ziegelapparate nach Stein. Der mit Kalk gemengte Schlackensand gelangt in einen Korb, aus welchem er durch zwei Stempel in der nöthigen Menge zu dem Ziegeldruckapparate gebracht wird, aus welchem der fertige Ziegel herausgestossen wird, um vom Handlanger gefasst und auf ein Transportwägelchen gebracht zu werden. Die weissen weichen Schlackensande gestatten eine stündliche Erzeugung bis zu 1000 Stück Ziegeln. Die geformten Ziegel trocknen acht Tage, während welcher Zeit sie soweit erhärten, dass sie transportfähig werden. Bei feuchter Witterung dauert die Erhärtung etwas länger. Die Erhärtung der Ziegel geschieht auf die Art, dass sich die SiO_2 der Schlacke theils mit dem CaO-Zusatze verbindet, der CaO-Zusatz aber selbst durch CO_2-Aufnahme erhärtet. Der noch unzersetzte geringe Antheil an CaS zersetzt sich theils zu $CaSO_4$ und $CaCO_3$ unter S oder H_2S-Abscheidung, nämlich durch Einwirkung von CO_2, H_2O und des Sauerstoffes der Luft. Man löscht auch den gebrannten Kalk an der Luft und lässt ihn längere Zeit ruhen, wodurch alle Theile desselben sicher zu Hydrat umgewandelt werden. Den gelöschten Kalk setzt man dann in Pulverform in der nöthigen Menge dem Schlackensande zu, den man noch vor dem Formen allenfalls befeuchtet. Dies hat seinen Grund darin, dass in der schnell bereiteten Kalkmilch mitunter Brocken von nicht hinreichend gelöschtem oder hydratisirtem Kalk in die Schlackenmasse gelangen können, die dann, zu Ziegeln geformt immer entzwei bricht, wenn ein solcher ungelöschter Kalkbrocken hineingelangen sollte. — Man schmilzt in dem Hochofenwerke auch Spatheisensteine (Siderite) des Erzberges bei Eisenerz in Steiermark. Diese, den unterdevonischen Schichten entnommenen Erze geben mit Koks verschmolzen Schlacken von der Zusammensetzung etwa wie folgt:

SiO_2	33 Proc.
FeO	1
MnO	4,25
Al_2O_3	18,7
CaO	40
MgO	2,3
Schwefel	1,3

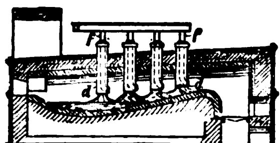
Wegen des bedeutenden MnO-Gehaltes wird die Schlacke dunkel. Dunkle Schlacken haben sich aber zur Schlackenziegelerzeugung nicht so geeignet erwiesen, wie die hell gefärbten. Sie brauchen, da ihr CaO-Gehalt ein weniger hoher ist, consistentere Kalkmilch, um die Formmasse zu bilden. Auch lässt sich dieses Gemisch von Schlackensand mit Kalk nicht gleich nach der Herstellung zu Ziegeln formen, sondern muss etwa einen Tag ruhen, ehe es in der Ziegelformmaschine formbar ist. Endlich sind die fertig gepressten Ziegel erst nach etwa 3 Monaten hinreichend fest um transportirt werden zu können, weil die Verbindung der Gemengtheile des Schlackensandes mit dem Kalk viel langsamer stattfindet.

c) *Eisengiesserei.*

Geschichte der Eisengiesserei im Saargebiete. A. Hasslacher (Z. Bergh. 1896, 75) stellt fest, dass in der Eisenschmiede bei Wiebelskirchen schon i. J. 1514 eiserne Töpfe, Oefen, Büchsen (Kanonen) und Büchsenkugeln gegossen wurden, mithin bereits der Uebergang von der directen zur indirecten Eisendarstellung, d. i. zur Roheisen-Erzeugung, vollzogen war.

Herdschmelzofen von L. Ziegler (D. R. P. Nr. 87 654) hat bis auf die Herdsohle reichende Füllrohre *d* (Fig. 28), welche mit inneren Feuerzügen *f* versehen sind, so dass das Schmelzmaterial auch von innen erhitzt wird.

Fig. 28.



Gussform aus Kieselguhr. Nach W. F. Reid (D. R. P. Nr. 84 268) wird die zur Verwendung kommende Kieselguhr zuerst gebrannt, zerkleinert und gewaschen. Darauf wird dieselbe in bekannter Weise zum Einformen benutzt.

Giessereivorrichtungen von Ch. le Bourg (D. R. P. Nr. 84 121), — H. Messing (D. R. P. Nr. 83 385), — W. Seidemann (D. R. P. Nr. 83 665), — R. Low (D. R. P. Nr. 85 609), — E. Garnes (D. R. P. Nr. 85 787).

Giessereiroheisen und Giessereikoks. Nach O. Simmersbach (Corresp. d. Ver. deutsch. Eisengiess. Nr. 117) veranlasst die Beurtheilung des Eisens nach dem „Korn" grosse Irrthümer. Wie sehr das Silicium die Graphitausscheidung im Roheisen beeinflusst, geht aus folgender Zusammenstellung hervor:

	Si	Gesammt-kohlenstoff	Vom Gesammt-kohlenstoff			Si	Gesammt-kohlenstoff	Vom Gesammt-kohlenstoff	
			Graphit	gebun-dener C				Graphit	gebun-dener C
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.		Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
1.	1,65	3,59	72,2	25,8	8.	2,00	3,78	90,7	9,3
2.	1,74	3,98	84,2	15,8	9.	2,03	3,81	90,8	9,2
3.	1,76	4,05	84,5	15,5	10.	2,10	3,40	91,8	8,2
4.	1,80	3,61	88,9	11,1	11.	2,26	3,76	92,3	7,7
5.	1,87	3,75	89,3	10,7	12.	2,41	3,89	92,8	7,2
6.	1,91	4,04	90,1	9,9	13.	2,87	3,81	93,0	7,0
7.	1,95	4,03	90,6	9,4	14.	3,01	3,67	93,5	6,5

Der Werth des Giessereiroheisens ist nicht nach seinem Aussehen, sondern lediglich nach der chemischen Zusammensetzung, insbesondere

seinem Siliciumgehalt, zu bemessen; Giessereiroheisen ist nur auf Grund von Analysen zu kaufen. Zu diesem Zwecke empfiehlt er als

Giessereiroheisen Nr. I solches mit hohem Siliciumgehalt
„ „ III „ „ mittlerem „
„ „ V „ „ niedrigem „

zu bezeichnen. Als Nr. II und IV könnten dann entweder die Sorten I und III gelten, sofern ihr Kohlenstoffgehalt geringer als 3,5 Proc. ist, oder die Marken III und V, wenn sie einen hohen Mangangehalt, etwa 1 Proc. aufweisen. Besonders siliciumreiches Roheisen zugleich mit 1 bis 1,5 Proc. Mangan nebst hohem Kohlenstoffgehalt könnte als I a in den Handel kommen.

Giessereiroheisen und Gusseisen. A. Ledebur (Stahleisen 1896, 434) hebt hervor, dass für die Brauchbarkeit des Giessereiroheisens an erster Stelle seine chemische Zusammensetzung massgebend ist. „Schlechtes“ Eisen gibt es überhaupt nicht, sagt West; es kommt nur darauf an, dass es seiner Zusammensetzung gemäss behandelt und verwendet wird. Wenn man einem Giesser für dünne Gusswaaren ein Roheisen mit 1,02 Proc. Silicium zum Umschmelzen geben wollte, so würde er es, wenn er den Versuch gemacht hat, für „schlecht“ erklären, weil das beim Umschmelzen noch siliciumärmer gewordene Eisen jedenfalls die Neigung besässe, in den dünnen Querschnitten hart und weiss zu werden. Dasselbe Metall aber würde, sofern der Gehalt an schädlichen Stoffen (Phosphor, Schwefel, Mangan) nicht zu hoch wäre, ein vorzügliches Material für schwere Abgüsse bilden. Aber das beste Roheisen kann durch ungeschicktes Schmelzen oder durch ungeeignetes Vermischen mit anderem verdorben werden. Deshalb schlägt West vor, dass die Hochofenwerke den Giessereien nicht allein die chemische Zusammensetzung des gelieferten Roheisens, sondern auch die Ergebnisse regelmässig nach jedem Abstiche angestellter Schmelzversuche mittheilen sollen, wobei die Biegungsfestigkeit, Einbiegung der Probestäbe und Dünnflüssigkeit des Eisens zu prüfen wären. Eine zuverlässige Durchschnittsanalyse reicht vollständig aus, dem kundigen Giessereimann die Beurtheilung der Verwendbarkeit des Roheisens zu ermöglichen. Bei der chemischen Untersuchung muss allerdings auch auf die Anwesenheit von nur ausnahmsweise vorkommenden Fremdkörpern, welche das Verhalten des Roheisens beeinflussen können, z. B. Chrom, Rücksicht genommen werden, wenn man Trugschlüsse sicher vermeiden will.

Gjersches Ausgleichverfahren. Daelen (Z. Ingen. 1896, *74) empfiehlt hierfür einfache Hauben mit feuerfestem Futter.

Darstellung von Flusswaaren. Nach Wedding (Ann. Glaser 1896, Nr. 453) macht man das Flusseisen um so kohlenstoffreicher, je mehr es neben Festigkeit auf Widerstand gegen Abnutzung ankommt. So wählt man solches zu Glockenguss mit 0,3 C, 0,35 Si, 0,8 Mn; für Maschinentheile mit 0,5 C, 0,2 Si, 0,5 Mn; für grössere Stücke (Herzstücke, Cylinder u. s. w.) mit 0,8 C, 0,25 Si und 0,6 Mn; für Walzen mit 1,1 C, 0,3 Si, 0,7 Mn; für Kanonenlafetten mit 0,39 C, 0,32 Mn, 0,56

Si; zu Getrieben für grosse Walzwerke mit 0,55 C, 0,20 Si, 0,85 Mn. Flusseisenwaaren zeichnen sich Gusseisenwaaren aus Roheisen gegenüber durch viel grössere Zugfestigkeit (bezw. 12 und bis 70 k auf 1 qmm) und ihre Dehnung aus (meist 43 bis 60 k Zugfestigkeit, 14 bis 30 Proc. Dehnung und 40 bis 47 Proc. Querschnittsverminderung). Wenn Zähigkeit besonders in Rücksicht kommt, so gibt man 36 bis 40 k Festigkeit bei 27 bis 40 Proc. Dehnung und 40 bis 70 Proc. Querschnittsverminderung, dagegen, wenn bei nahezu Verzichtung auf Dehnung Festigkeit die Hauptsache ist, an 70 k und darüber für letztere. Man kann jetzt Waaren von einigen Kilogramm und solche von über 50 t Gewicht herstellen bei Benutzung mehrerer Flammöfen, deren jeder durchschnittlich 15 t, seltener 20 bis 22 t Fassungsraum hat. Schwierigkeiten beim Giessen macht die grössere Schwindung des Flusseisens (6 und mehr Proc. gegen 3 bis 4 Proc. beim Gusseisen), welche die Bildung von Lunkern im Inneren herbeiführt, ferner die grosse Fähigkeit des Flusseisens, um so mehr Wasserstoff zu absorbiren, je heisser und kohlenstoffärmer dasselbe, infolge dessen blasige Güsse entstehen, durch Zusatz von Mangan, Silicium oder Aluminium einzuschränken oder zu verhindern. Während Mangan dem Eisen eine grössere Absorptionsfähigkeit ertheilt, so dass bei niederer Temperatur, d. h. beim Erstarren sich weniger Gase ausscheiden, so halten Silium und Aluminium die Gase absorbirt und wirken noch mehr als Mangan darauf hin, dass die Blasenräume sich vermindern. Es muss jedoch neben Silium oder Aluminium immer Mangan (als Ferromangan zugesetzt) vorhanden sein, weil dasselbe den vom Eisen aufgenommenen und die Festigkeit beeinträchtigenden Sauerstoff vollkommener wegnimmt, als Silium und Aluminium. Auch entfernt man die Gase wohl durch Pressen der Flusswaaren während ihres Erstarrens, meist aber nur anwendbar bei Blockform der Gussstücke, z. B. für Kanoneneisen und Panzerplatten. Da die Festigkeitseigenschaften des Flusseisens hauptsächlich vom Kohlenstoffgehalt abhängen, mit welchem die Zerreissfestigkeit wächst, so muss das Eisen zunächst im Flammofen ganz entkohlt und von Phosphor gereinigt, dann wieder die entsprechende Menge Kohlenstoff hinzugefügt werden. Dieses geschah früher durch Zusatz von Spiegeleisen oder Ferromangen, wobei aber für viele Zwecke, für welche die Waaren bestimmt waren, der Mangangehalt zu hoch wurde, welcher die Härte vermehrt und durch Ausscheidungen das Eisen ungleichförmig macht, Spannungen und selbst Sprödigkeit hervorruft. Man zieht deshalb das Düdelinger Verfahren der directen Kohlung mit einem Gemenge von Kohle und Kalkhydrat vor, welches in Ziegelform auf den Boden der Giesspfanne gebracht wird, wobei der aus dem Kalkhydrat entwickelte Wasserdampf den absorbirten Wasserstoff austreibt. Wesentlich ist noch beim Giessen, eine richtige, nach der Farbe des Eisens durch Erfahrung gegebene Temperatur zu beobachten, welche man pyrometrisch noch nicht hat feststellen können. — Das beste Material zu Herstellung der Flusswaarenformen ist ein Gemenge von gebranntem Thon (Scharmotte) und Kohle (Koks, Anthracit, Graphit, Holzkohle) mit so viel

rohem feuerfesten Thon, dass die Masse plastisch wird. Die Formen müssen vor dem Gusse stark erhitzt werden, oft glühend sein und ist bei Herstellung der Modelle auf die starke Schwindung des Flusseisens Rücksicht zu nehmen. Die hohen verlorenen Köpfe erfordern viel mehr Eisen (nur 67 k fertige Waare auf 100 k Eisen), als Gusswaaren mittlerer Güsse (88 k fertige Waare). Wegen des starken Schwindens muss die Form so schnell als möglich zerstört und noch glühend in Kohlenstaub langsam abgekühlt oder in ein Bad von Oel oder Petroleum getaucht werden. Ausser ihren Festigkeitseigenschaften (Festigkeit und Zähigkeit) haben die gegossenen Flusswaaren noch den Vorzug, dass sie sich durch Schmiedung oder Pressung in andere Formen bringen lassen, die durch Guss nicht hergestellt werden können, auch lassen sich Stücke anschweissen und die gleichartigen Gegenstände leicht durch Hobeln, Bohren u. s. w. bearbeiten. In dieser Beziehung sind die Flusswaaren nicht mit dem schmiedbaren Gusse (in Eisenoxyd geglühte Gusswaaren) zu vergleichen, welche ungleichartig sind und in ihren einzelnen Theilen erhebliche Unterschiede in Festigkeit und Härte zeigen. Das Eisen ist unhärtbar bei weniger als 0,6 Proc. Kohlenstoffgehalt, härtbar bei mehr, aber dann bei 1,2 Proc. spröde werdend. Oberflächliche Lücken lassen sich durch Abdrehen oder Schmelzen durch Elektricität beseitigen.

d) *Reinigung des Eisens, Stahl.*

Den basischen Martinprocess in England bespricht v. Langer (Vereinsmitth. Oesterr. Bergh. 1896, 46). Während der saure und basische Stahl in der Birne durch intermoleculare Verbrennung der Verunreinigungen des Roheisenbades mittels eingeblasener Luft hervorgerufen wird, wird die Oxydation derselben im Flammofen hauptsächlich durch den Sauerstoff des Eisenoxydes der eisenreichen Schlacke bewerkstelligt und nur theilweise durch den Sauerstoffgehalt der Flamme. Die zur Erzeugung von saurem Stahl dienenden Stahlprocesse werden in Apparaten durchgeführt, die mit feuerfestem Material ausgekleidet sind, deren Hauptbestandtheil SiO_2 ist; die mitfallenden Schlacken enthalten ebenfalls als Hauptbestandtheil SiO_2, während bei der Durchführung des basischen Processes die hauptsächlichsten Bestandtheile im Ausfütterungsmateriale der zugehörigen Apparate und der fallenden Schlacken CaO und MgO sind. Der letztere wurde in Folge der Voreingenommenheit und der Beschränktheit des in England so maassgebenden „practical man“ dort nicht verstanden und recht gewürdigt. Die viel gewandteren Metallurgen Deutschlands erkannten sofort die grosse Tragweite dieser Erfindung, welche die Eisenindustrie des Continentes in ganz frische Bahnen lenkte, so dass dieselbe der Eisenindustrie Grossbritanniens tiefe Wunden schlägt. Bereits im J. 1892 wurden auf der ganzen Welt 3 202 640 t basischer Stahl erzeugt, wovon auf Deutschland 63 Proc., auf Grossbritannien 12,7 Proc., auf Oesterreich-Ungarn und Frankreich je 9 Proc., auf die Vereinigten Staaten 2,8 Proc. und auf Belgien und

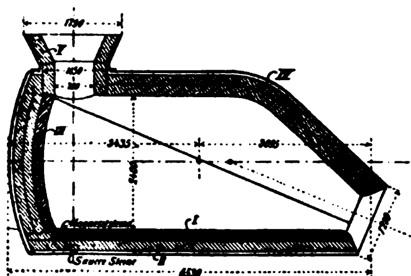
Russland je 1,5 Proc. entfallen. Wie sehr die Productionsquoten bezüglich der gesammten Stahlproduction in letzter Zeit zum Nachtheile Grossbritanniens verschoben wurden, ist daraus erkenntlich, dass noch im J. 1869, da die gesammte Stahlerzeugung der Welt etwa 670 000 t betrug, davon auf Grossbritannien 41 Proc., auf Deutschland 24 Proc. und auf die Vereinigten Staaten nur etwa 5 Proc. entfielen, wogegen im J. 1892, in welchem die gesammte Stahlproduction etwa 12 000 000 t betrug, auf England blos 24,7 Proc., auf Deutschland 21,7 Proc. und auf die Vereinigten Staaten 35,2 Proc. entfallen. Der Rückgang der Stahlproductionsquote Englands in den letzten Jahren liegt zum Theil in der grossartigen Entwickelung der Stahlindustrie der Vereinigten Staaten, zum Theil aber auch in dem Umstände, dass in Grossbritannien es unterlassen wurde, die Einführung und Entwickelung der basischen Stahlprocesse zu pflegen, denn dadurch gingen die billigsten Productionskosten für Walzproducte aus Stahl, die bis Mitte der Achtziger Jahre noch unumschränktes Eigenthum Englands waren, zum Theil an Deutschland über. — Die sauren Stahlprocesse sind darauf beschränkt, dass bei denselben nur Roheisen, welches aus phosphor- und schwefelarmen Erzen erblasen wird, Verwendung finden kann, weshalb dieselben vornehmlich den Erzlagerstätten im Westen von England zugute kommen, die gegenwärtig bereits ziemlich aufgebraucht sind, während die Haupterzgruben Grossbritanniens phosphorreiche Erze führen, die sich nur für den Puddel- und basischen Stahlprocess, sowie für den Giessereibetrieb eignen. Da England einen Mangel an reinen Erzen hat, bildete der saure Bessemer- und Siemens-Martin-Process zum Nachtheile der dortigen Erzförderung die Grundlage für eine enorme Einfuhr von fremden Erzen besonders aus Bilbao. — Der Grund, dass in England der basische Process gegenüber dem sauren Bessemerprocess und somit die Verarbeitung einheimischer Erze gegenüber den fremden als nicht rentabel hingestellt wird, liegt darin, dass die basischen Martinöfen in England fast durchwegs auf die Verarbeitung von Roheisen mit 2 bis 3 Proc. Phosphor angewiesen sind und die erfolgreiche Durchführung der Entphosphorung eines Metallbades, das im Durchschnitt 2 bis 2,5 Proc. Phosphor enthält, eine erhebliche Menge an Zusätzen, Erz- und Kalkstein, sowie eine längere Hitze erfordert. Andererseits ist aber die vollkommene Entphosphorung schwierig, erfordert grosse Sorgfalt und eine gründliche Kenntniss des Processes, eine Voraussetzung, die in England selten zutrifft. Trotz der unrichtigen und misslichen Verhältnisse, unter welchen die basischen Martinöfen in England entstanden und trotzdem dieselben für Fälle angewendet wurden, für welche sie von Natur aus nicht bestimmt waren, behaupten sie doch ihren Platz, weil einerseits mit demselben eine so gute weiche Qualität erzeugt wird wie mit keinem anderen Processe, und weil andererseits einige Anlagen dieser Art entstanden sind, die es ihrer vortrefflichen Leitung verdanken, dass sie sich, allerdings nach schwerem Kampfe, als concurrenzfähig und lohnend erwiesen haben. — Die Bauart, die Zustellung und der Betrieb der basischen Martinöfen in England

unterscheidet sich von den auf dem Continent gebräuchlichen Formen wenig. Man findet die mannigfachen Ofenconstructionen mit besonders stehenden Regeneratoren, mit theilweise liegenden und stehenden Kammern, und endlich die ursprüngliche Construction der Firma Siemens vertreten. Die Herdplatten liegen aber meistens auf gusseisernen Trägern, welche durch kräftige Gusseisensäulen getragen werden, so dass der Raum unterhalb des Bodens frei zugänglich ist. Zur Zustellung der basischen Ausfütterung der Oefen wird durchaus Dolomit verwendet. Magnesit kommt dort nicht in Verwendung. Als neutrale Schicht wird Chromerz benützt. Die Hälfte des Bodens wird eingestampft und der obere Theil sodann, nachdem der Ofen angeheizt ist, in dünnen Lagen so eingebrannt wie der Sandboden im sauren Martinofen. Gut eingebrannte Böden sind fast unverwüstlich. Vor jeder grösseren Ofenreparatur werden die obersten Schichten des Bodens angeschmolzen, um nach dem Anheizen frisch eingebrannt zu werden. Zum Einbrennen des Bodens benützt man gut gebrannten trockenen und gemahlenen Dolomit ohne Theer. Der Dolomit soll 2 bis 2 Proc. Eisen enthalten. Der Abstich wird mit trockenem Dolomit geschlossen. — Die Generatoren sind durchwegs mit langen und sehr weiten Rohrleitungen, welche sie gemeinsam mit Gas versorgen, mit den Oefen verbunden, die wieder durch die Gasventile mit der für eine ganze Ofenreihe gemeinsamen Gasleitung von nicht unter 2 m Durchmesser gespeist werden. Das Gas steht unter schwachem Drucke, wird in den Leitungen stark abgekühlt, wo es Theer und Staub absetzt, bevor es durch die Gasventile der Oefen strömt. Die Generatoren sind fast durchwegs nach der bekannten Wilson-Type gebaut. Eine der verbreitetsten Constructionen ist die Ingham-Type, die eine Abart der Wilson-Type ist. Die Generatoren sind rund und mit Blechmänteln und mit Dampfstrahlgebläsen versehen. Die verwendete Kohle ist Feingriess. Der Kohlenverbrauch beträgt 50 bis 55 Proc. des Ausbringens. Vor den Oefen, welche fast allgemein in einer geraden Linie angeordnet sind, befindet sich die Gussgrube, über welche auf einem kräftig unterbauten Geleise die Gusspfanne mittels der an den beiden Enden der Gussgrube vorhandenen Dampfhaspel und einer Kette hin und her bewegt wird. Die genaue Einstellung erfolgt von Hand aus über der Coquillenmündung. Es werden nie Blöcke unter 1000 k gegossen, da alle englischen Martinwerke grosse Blockstrassen besitzen und wie viele deutsche Hüttenwerke nicht angewiesen sind, kleine Ingots verbunden zu giessen. Das Einheben der Coquillen in die Gussgrube und das Herausheben der Blöcke aus derselben besorgen kräftige, fahrbare Dampfkrahne, welche gleichzeitig die heissen Ingots zu den Warmöfen oder auf den Lagerplatz bringen. Die Baukosten eines 20 t-Ofens sammt den nöthigen Generatoren, der Gasleitungen, der Esse, dem entfallenden Antheil der Gussgrube und der Gusspfanne betragen bei einer Anlage von mindestens 4 Oefen etwa 2500 Pfd. Sterl. pro Ofen. — Wenn sich auch gegen die maschinellen Einrichtungen der meisten englischen Hüttenwerke, die den basischen Process im Converter oder

Martinofen betreiben, nichts einwenden lässt und auch die technischen Einrichtungen der Apparate zur Stahlerzeugung in den meisten Fällen vollkommen entsprechend sind, so geht auch aus dem Angeführten hervor, dass der basische Martinofen meistentheils dort angewendet wird, wo der Thomasconverter am Platze wäre und die Thomashütten nicht genügend selbständig und modern entwickelt wurden. Beiden Processen mangelt aber in England vor Allem die nothwendige technische Führung, die nur an einigen Orten in erforderlichem Maasse vorhanden ist. Das sind die Gründe, dass sich die bezeichneten Processe in England nicht so entwickeln konnten, wie es mit Rücksicht auf die dortigen natürlichen Hilfsquellen an Erzen und vorhandenem Kapital zu erwarten wäre. Dieser Umstand kostet übrigens im Concurrenzkampfe mit Deutschland und Belgien den Engländern viel Geld, was ohne Zweifel die conservative Richtung der englischen Eisenwerkbesitzer mit der Zeit, wenn sich diese Verluste immer steigern werden, brechen wird, um die dortige Eisenindustrie auf Grundlage der basischen Stahlprocesse einzurichten.

Roheisenmischer. Nach A. Knaff (Stahleisen 1896, *101) wurde in Hörde das saure Futter der Mischer stark angegriffen; das jetzige Futter von Magnesitsteinen bewährt sich dagegen gut; die Steine werden in fünf verschiedenen Formen (I bis V) angewendet, wie Fig. 29 andeutet. Sehr beachtenswerth ist die Ausscheidung von Schwefel als Schwefelmangan. (Vgl. J. 1894, 196.)

Fig. 29.



Für Puddel- und Schweissöfen empfiehlt V. v. Neumann (Stahleisen 1896, 688 und 915) Kohlenstaubfeuerung. — In einigen russischen Hütten verwendet man Naphtafeuerung.

Kleinbessemerverfahren nach Walrand u. Legénisel ist nach R. M. Daelen (Z. Ingen. 1896, 1121) beachtenswerth. In Deutschland wurde in der ersten Zeit nur der Tiegel dafür angewendet, und war man über den Ersatz durch den Herdofen höchst befriedigt, weil dieser ein billiges Metall lieferte, so dass dessen fast allgemeine Einführung leicht zu erklären war. Die Anlage von grossen Bessemerbirnen ist theuer und die Ausnutzung bedingt eine hohe Zahl von Schmelzungen in gegebener Zeit, in der kleinen Birne aber erhält das Metall unter den gewöhnlichen Verhältnissen nicht den hohen Wärmegrad, welcher zum Vergiessen in eine grosse Zahl von kleinen Formen erforderlich ist, und man ist, nach den früheren Erfahrungen, in dem Einzelgewicht der Gussstücke zu sehr beschränkt. Bekanntlich arbeitet der Herdofen nur in grosser Ausführung über 10 t Füllung und hoher täglicher Chargenzahl,

5 bis 6, möglichst ökonomisch, wenn viel Schrott von gefrischtem Eisen umgeschmolzen wird; ein solcher Betrieb ist aber in der Stahlformgiesserei nicht regelmässig durchführbar, weil dazu fast nie genügend Bestellungen und die genügende Zahl von Formen zu beschaffen sind, es müssen also mancherlei mehr oder weniger kostspielige Mittel und Wege angewendet werden, um das Uebel der Uebererzeugung so viel als möglich zu verringern, und darin liegt die Hauptursache des Missverhältnisses zwischen Metallpreis und Nutzen. Die Ersparniss, welche erforderlich ist, um die Stahlformgiesserei zu einem dauernd lohnenden Geschäfte zu gestalten, ist nicht in dem Erzeugungspreise des flüssigen Metalls, sondern in der weiteren Verarbeitung desselben zu suchen, und wenn jetzt ein Verfahren geboten wird, welches diese Bedingungen erfüllt, so unterliegt es keinem Zweifel, dass es seine Verbreitung finden wird. Ein solches liegt in demjenigen von Walrand und Legénisel vor, welches in mehrjährigem Betriebe in acht Werken seine Probezeit bestanden hat und in weiteren drei Neuanlagen demnächst dem Betriebe übergeben werden wird. — Bei Anwendung desselben können Birnen von 300 bis etwa 1500 k in beliebiger Zahl angelegt werden, im Einsatz höher zu gehen dürfte selten nothwendig sein, da infolge der hohen Temperatur mehrere Hitzen in zwei oder mehreren Birnen zugleich und hintereinander geblasen und vermittels einer oder mehrerer Giesspfannen in eine Form entleert werden können. Das Metall kann infolge seiner Dünnflüssigkeit in die kleinsten Formen vergossen werden, welche zum Theil aus gewöhnlichem Formsand und bis zu gewissen Wandstärken des Trocknens kaum mehr bedürfen, als bei der Erzeugung von Grauguss, er ergibt auch mit kleinen Trichtern dichte Güsse und bedarf nur eines kurzen Glühens, um die Eigenschaft der Zähigkeit in hohem Grade anzunehmen. Der sämmtliche im Betriebe fallende Abfall wird im Kupolofen wieder umgeschmolzen und eine in dieser Richtung versuchsweise weiter getriebene Probe hat erwiesen, dass der Zusatz von Schrott zu dem Roheisen über 50 Proc. der Beschickung betragen darf, ohne dass der Gang der Hitze in der Birne zu sehr beeinträchtigt wird, um nicht wieder durch entsprechend vermehrten Zusatz von Ferrosilicium und das Nachblasen ein Metall von genügender Flüssigkeit zu liefern. Dieses ist für solche Gegenden werthvoll, wo der Eisenschrott billiger ist als das Roheisen, zumal da das Walrand-Legénisel-Verfahren auch in der basisch zugestellten Birne mit Entphosphorung betrieben werden kann, indem vor dem Nachblasen Ferrophosphor zugesetzt wird. — Um schliesslich der Ansicht zu begegnen, dass die Zahl der Stahlformgiessereien, namentlich in Deutschland, bereits zu gross sei für den vorliegenden Bedarf, wird erwähnt, dass dieser sich noch ganz erheblich vergrössern wird, wenn erst die Stahlgiessereien in der Lage sein werden, den Anforderungen der Besteller namentlich in Bezug auf kurze und prompte Lieferung, sowie Qualität und Preis in weitergehender Weise zu genügen, als dieses bis jetzt zutreffend ist. In mancher Beziehung, z. B. der Construction, liegt die Anwendung des Stahlformgusses ja noch in der Kindheit, und

die ausführenden Techniker werden sich erst dann eingehender damit beschäftigen, wenn sie weniger durch die Schwierigkeiten im Bezug gezwungen werden, oft wider Willen zum Gusseisen zu greifen. Hierin liegt noch vielfach die Ursache der Klage über die zu hohen Kosten, welche durch die Anwendung von Stahlformguss als Constructionsmaterial entstehen. Man betrachte nur die Möglichkeit das Gusseisen durch ein Metall zu ersetzen, welches die Festigkeit des gewalzten oder geschmiedeten Flusseisens besitzt, und man wird zugeben, dass in der Bestimmung der Abmessungen von Gegenständen aus Stahlformguss oft noch viel zu ängstlich verfahren wird, und in dieser Richtung der eigentliche Weg zur Verminderung der Anschaffungskosten von Stahlformguss zu suchen ist. — Sehr zu wünschen wäre es, wenn bei diesem Bestreben die Constructeure nicht wieder den Fehler begehen möchten, wie bei der Einführung des Flusseisens, wozu sie allerdings von den Fabrikanten mehr oder weniger veranlasst wurden, und welcher darin bestand, dass man das Material nie weich genug bekommen konnte, nur um eine möglichst hohe Dehnungsziffer herauszuprobiren, als wenn die Zähigkeit nur in dieser und nicht auch mindestens ebenso sehr in der absoluten Festigkeit bestände. Es besteht kein Zweifel an der Berechtigung, von geschmolzenem Material eine grössere Dehnungsfähigkeit zu verlangen, als von dem durch Schweissung zusammengefügten, aber das Doppelte und Dreifache hat denn doch keinen Zweck, zumal, wenn dadurch die Sicherheit der Erzeugung von dichten Güssen beeinträchtigt wird. Die Erfahrung hat stets gezeigt, dass für die meisten Zwecke weicher Flussstahl ein sichereres Material ist, als weiches Flusseisen, und wenngleich es keine Schwierigkeit bietet, auch letzteres in der kleinen Birne in sehr flüssigem Zustande zu erzeugen, so soll doch zum allgemeinen Nutzen der Stahlformgiesserei nochmals besonders auf diesen Punkt hingewiesen werden.

Das Walrand-Legénisel'sche Verfahren bespricht G. J. Snelus (Am. Man. 59, 441). Das verwendete Roheisen und der erhaltene Stahl hatte z. B. folgende Zusammensetzung:

	Eisen	Stahl
Graphit	2,760 Proc.	— Proc.
Kohlenstoff, geb. . . .	0,640	0,440
Silicium	2,660	0,110
Schwefel	0,055	0,060
Phosphor	0,038	0,039
Mangan	0,489	0,610
Aluminium	—	0,036

Regelung der Nachblasezeit beim Thomasverfahren. A. Brovot (Stahleisen 1896, 50) begründet das i. J. 1894, 203 angegebene Verfahren. Die Ausführung des neuen Verfahrens erfolgt so, dass man zunächst in der seither geübten Weise einige Chargen bläst, die üblichen Schmiedeproben macht, in dem Fertigmaterial Kohlenstoff, Phosphor und Mangan bestimmt und die Schlacke jeder Post auf ihren Eisengehalt untersucht. Unter der Voraussetzung, dass die Qualität des

Fertigstahls genügt, vergleicht man dann die Eisengehalte der Schlacken miteinander und wird dieselben bei den einzelnen Hitzen verschieden finden. Der sich ergebende niedrigste Eisengehalt ist nun bei den folgenden Posten durch Verminderung der Nachblasezeit zu erstreben und, wenn möglich, d. h. wenn die mechanischen Proben noch immer gute Resultate ergeben, noch zu unterschreiten. — Als besondere Vorsichtsmaassregel empfiehlt es sich das in die Birne gegebene Roheisen einer jeden Post auf seinen Mangangehalt zu untersuchen, um auch in diesem Punkte fortlaufend über die Beschaffenheit des Roheisens unterrichtet zu sein. Es ist diese Kenntniss einerseits für die Beurtheilung des Hitzegrades der Posten wichtig; sodann aber sind zu hohe Mangangehalte in den letzten Minuten der Entphosphorung insofern von schädlicher Wirkung, als man das Bad länger überblasen muss, um den Phosphor bis auf das gewünschte Minimum auszutreiben. Mangangehalte von 0,6 bis 0,85 Proc. dürften für das der Birne zugeführte flüssige Roheisen die günstigsten sein. Beim directen Convertiren vom Hochofen aus muss dabei das Eisen so erblasen sein, dass der Schwefelgehalt desselben die zulässige Grenze von 0,1 Proc. nicht übersteigt. Auch der Siliciumgehalt des in die Birne gegebenen Roheisens soll ein möglichst geringer sein. — Das Bestreben, den Phosphor so weit wie möglich zur Verbrennung zu bringen, führt naturgemäss, d. h. weil uns ein Mittel zur genauen Beobachtung des günstigsten Entphosphorungspunktes nicht bekannt ist, dahin, dass man bei den meisten Posten, namentlich den heissgehenden, zu lange nachbläst. Wenn nun gar unter besonderen Umständen der Fall eintritt, dass die Analyse des Fertigstahls trotz scheinbar genügenden Nachlassens doch noch etwas zu viel Phosphor zeigt, so liegt ja allerdings nichts näher, als durch verlängertes Nachblasen den Ueberschuss des Phosphors an die Schlacke zu binden. Es ist aber klar, dass durch dieses verlängerte Nachblasen der Gehalt sowohl des Eisenbades als auch der Schlacke an Oxyden zunimmt und damit die Grundbedingungen für eine erhebliche, in der Periode der Rückkohlung eintretende Rückphosphorung gegeben sind. Was immer man zur Erklärung des Rückphosphorungs-Processes anführen mag, die Anwesenheit von phosphorsaurem Kalk neben Eisenoxyden, welch letztere in der hohen Temperatur des Bades durch den Kohlenstoff der Rückkohlungssubstanzen reducirt werden, lässt es klar erscheinen, dass auch ein Theil des Phosphorgehaltes im Schlackenrest mit reducirt und als Phosphoreisen in das Eisenbad zurückgeführt wird. Zwischen diesem Vorgang und der Reduction phosphorhaltiger Eisenerze im Hochofen besteht ein wesentlicher Unterschied nicht. Während man sich also bemüht hat, den Phosphor durch langes Nachblasen in die Schlacke zu treiben, kehrt er durch die Hinterthür der Rückphosphorung wieder in das Eisenbad zurück und man beobachtet an dem Fertigstahl einen höheren Phosphorgehalt als an der Vorprobe. — Man befand sich also da im Irrthum, wo man glaubte, das Nachblasen einer Birne zur rechten Zeit unterbrochen zu haben, sobald die Vorprobe einen geringen Phos-

phorgehalt aufwies. Die Vorprobe kann sehr wohl einen geringen Phosphorgehalt haben und das Fertigproduct nach dem Zusatz der Rückkohlungsmaterialien trotzdem einen solchen, der weit über der zur Zeit als zulässig erachteten Höhe liegt. Wenn aber die Höhe des Phosphorgehaltes im Fertigstahl abhängig ist von dem quantitativen Ergebniss der Rückphosphorung und wenn andererseits die in der Schlacke enthaltenen Eisenoxyde als die wesentlichste Ursache dieser Rückphosphorung anzusehen sind, so erscheint es angezeigt, den Thomasprocess in der Nachblaseperiode so zu führen, dass eine Schlacke mit möglichst niedrigem Eisengehalt erzielt werde, damit die Menge des aus der Schlacke reducirten Phosphoreisens und damit die Erhöhung des Phosphorgehaltes im Fertigmaterial nur gering sei. Dies erreicht man nur dann, wenn man die Schlacke jeder Post auf Eisen untersucht und je nach den Ergebnissen dieser Untersuchung die Dauer der Nachblaseperiode regelt. — Die Bestimmung des Eisens in der Thomasschlacke kann durch einfaches Titriren so rasch gemacht werden, dass das Resultat schon zu Gunsten einer rationellen Verblasung der nächsten Post verwendet werden kann. — Nicht nur, dass die Höhe der Rückkohlung eine schwankende und die Herstellung bestimmter Qualitäten von Fertigmaterial in Frage gestellt wird, bleibt in letzterem auch noch eine Menge der Oxyde unreducirt, und diese beeinflussen die Dehnbarkeit des Stahls in der schädlichsten Weise. Zunehmende Festigkeit bei abnehmender Dehnung, Neigung zu Rothbruch, erkennbar als Rissigwerden der Blöcke beim Walzen, mangelhafte Schweissbarkeit, das sind die Eigenschaften, welche bei Posten mit zu hohem Phosphorgehalt fast immer auftreten und welche den Beweis liefern, dass diese infolge des Ueberblasens mehr als zulässig mit Oxyden geschwängert sind (daher der Rothbruch) und dass der hohe Phosphorgehalt trotz oder vielmehr gerade infolge langen Nachblasens auf dem Wege der Rückphosphorung in das Eisen hineingekommen ist. Einen Beleg, wie das Ueberblasen des Eisens über den günstigsten Entphosphorungspunkt hinaus sich an dem Ergebniss des Rückkohlungsprocesses kenntlich macht, bietet insbesondere das Verhalten des Mangans. Vergleichen wir die Mangangehalte des Fertigmaterials verschiedener Posten, welche unter der Voraussetzung gleichen Gewichtes und guter Entphosphorung erblasen sein mögen, miteinander, so werden wir finden, dass dieselben in vielen Fällen den entsprechenden Ferromanganzusätzen nicht proportional sind. Der Fall ist gar nicht selten, dass von zwei Posten, welche beide einen Zusatz von 60 k Ferromangan erhielten, die eine 0,30 Proc., die andere 0,45 Proc. Mangan im Fertigstahl aufweist. Je mehr das Metall infolge des Ueberblasens reicher ist an Oxyden als das andere, desto mehr wird das zugeführte Mangan verschlacken, vorausgesetzt, dass der Schwefelgehalt des Roheisens innerhalb der Grenze von 0,1 Proc. liegt. So hat man also im Phosphor den einen Feind durch langes Nachblasen zwar zeitweilig vertrieben; er ist aber wiedergekommen und hat noch einen schlimmeren Feind, den Sauerstoff, mitgebracht. — Man hat den Sauerstoff für einen viel gefährlicheren Feind des Fisens

anzusehen, als den Phosphor, und darf deshalb in der Vertreibung des letzteren nur so weit gehen, als es ohne ein schädliches Ueberblasen des Bades möglich ist. Um aber diesen günstigsten Entphosphorungspunkt mit möglichster Sicherheit zu treffen, ist zur Zeit kein anderes Mittel gegeben, als die Bestimmung der Nachblasedauer auf Grund des Eisengehalts der Thomasschlacke, natürlich in Verbindung mit den bisher üblichen Bruch- und Umschlageproben. Es könnte nun den Anschein haben, als ob es bei Anwendung des neuen Verfahrens im Thomashütten-Betriebe nothwendig wäre, in dem erzeugten Fertigstahl höhere Phosphorgehalte, als sie bisher üblich waren, zu gestatten, um dafür auf der andern Seite der Gefahr des Ueberblasens zu entgehen. Dies ist jedoch keineswegs der Fall. Nach dem neuen Verfahren kann man im Fertigstahl genau dieselben Phosphorgehalte erzielen wie früher. Die Vorprobe dagegen wird im Durchschnitt einen um einige Hundertstel Proc. höheren Phosphorgehalt zeigen, als man vorher gewohnt war. — Folgende Tabellen enthalten das auf dem Peiner Walzwerk hierüber gesammelte Material. Zunächst ist in Tabelle 1 eine Gegenüberstellung der Phosphorsäure- und Eisengehalte der Thomasschlacke einerseits und der entsprechenden Nachblasezeit andererseits gegeben, um zu zeigen, dass zwischen der Dauer der Nachblasezeit und dem Gehalt der Schlacken an Eisen und Phosphorsäure insofern eine Beziehung besteht, als bei längerer Nachblasezeit das Eisen in der Schlacke zunimmt, die Phosphorsäure abnimmt und umgekehrt. Die Tabelle umfasst die Zeit von Juli 1892 bis August 1893. Von März 1893 ab wurde nach dem neuen Verfahren geblasen, wobei sich eine durchschnittliche Verminderung der Nachblasezeit von 4,04

1. Zusammenstellung
der Phosphorsäure- und Eisengehalte der Thomasschlacke und der entsprechenden Nachblasezeiten nach dem Monatsdurchschnitt.

Jahr	Monat	Gehalt der Schlacke an P_2O_5 Proc.	Gehalt der Schlacke an Fe Proc.	Nachblasezeit Min.	Bemerkungen
1892	Juli . . .	22,03	15,09	3^{54}	Die Monatsdurchschnitte der Schlackengehalte sind das rechnerische Mittel aus je 4 Wochendurchschnitts-Analysen, welch letztere in der Weise hergestellt sind, dass von jeder Charge ein Stückchen Schlacke aufbewahrt und dann von der im Laufe einer Woche angesammelten Schlackenmenge eine Durchschnitts-Analyse gemacht wurde.
„	August . .	21,32	15,52	4^{01}	
„	September .	22,08	16,54	4^{11}	
„	October . .	19,58	18,69	4^{18}	
„	November .	20,23	15,96	4^{14}	
„	December .	21,22	16,63	4^{07}	
1893	Januar . .	21,49	15,83	8^{57}	
„	Februar . .	22,06	17,95	3^{49}	
„	März . . .	23,16	11,19	2^{55}	
„	April . . .	23,58	11,23	2^{57}	
„	Mai . . .	28,88	11,40	2^{56}	
„	Juni . . .	24,64	12,40	2^{44}	
„	Juli . . .	25,37	11,33	3^{12}	
„	August . .	24,07	11,59	3^{07}	

Minuten auf 2,59 Minuten herausstellte. Der Phosphorsäuregehalt der Schlacke stieg dabei von durchschnittlich 21,25 auf 24,11 Proc., während der Eisengehalt derselben von 16,5 auf 11,5 Proc. zurückging. Von dem verminderten Eisengehalt in der Schlacke lässt sich auf einen verminderten Abbrand in der Birne schliessen, während die Zunahme an Phosphorsäure da besondere Beachtung verdient, wo die Erzielung eines phosphorsäurereichen Phosphatmehls bisher Schwierigkeiten verursacht hat.

Tabelle 2 gekürzt enthält je eine Reihe Trägerposten nach dem alten und nach dem neuen Blaseverfahren, Tabelle 3 eine ebensolche Gegenüberstellung von Knüppelposten. Diese Zusammenstellungen haben nur den Zweck, an der Hand zahlreicher Beispiele auf die Unterschiede aufmerksam zu machen, welche zwischen den beiden Arten der Betriebsführung bestehen. Besonders bemerkenswerth ist die geringere Menge des Rückkohlungszuschlags bei dem neuen Blaseverfahren. Der Ferromanganzuschlag ist nach Tabelle 2 um 15 k, nach Tabelle 3 um 16 k f. d. Post von 10 000 k geringer geworden und der Eisengehalt der

2. Träger-Chargen nach dem alten Blaseverfahren (aus dem Monat Juni 1892). | **Träger-Chargen nach dem neuen Blaseverfahren (aus dem Monat Juni 1893).**

Gesammte Blasezeit Minuten	Nach-Blasezeit Minuten	Zuschlag an Spiegeleisen kg	Zuschlag an Ferromangan kg	Analyse des Fertigmaterials C Proc.	P Proc.	Mn Proc.	Eisengehalt der Schlacke nach dem Wochendurchschnitt	Gesammte Blasezeit Minuten	Nach-Blasezeit Minuten	Zuschlag an Spiegeleisen kg	Zuschlag an Ferromangan kg	Analyse des Fertigmaterials C Proc.	P Proc.	Mn Proc.	Eisengehalt der Schlacke
11^{25}	4^{15}	150	75	0,12	0,08	0,45		10^{40}	2^{55}	150	60	0,14	0,08	0,56	10,45
11^{40}	4^{15}	"	"	0,13	0,09	0,50		10^{00}	2^{50}	"	"	0,14	0,09	0,56	8,75
11^{45}	4^{00}	"	"	0,12	0,07	0,50		9^{15}	2^{45}	"	"	0,15	0,10	0,52	9,70
12^{00}	4^{25}	"	"	0,12	0,11	0,50	16,56	9^{30}	2^{50}	"	"	0,13	0,11	0,52	9,70
11^{10}	4^{10}	"	"	0,13	0,12	0,48		10^{15}	3^{00}	"	"	0,13	0,11	0,50	11,35
10^{50}	4^{00}	"	"	0,11	0,08	0,50		9^{15}	2^{45}	"	"	0,14	0,09	0,52	11,30
11^{20}	4^{20}	"	"	0,09	0,13	0,52		9^{40}	2^{50}	"	"	0,15	0,10	0,50	12,50
11^{15}	5^{00}	"	"	0,08	0,11	0,40		9^{50}	2^{50}	"	"	0,11	0,11	0,56	11,70
12^{40}	4^{50}	"	"	0,10	0,12	0,47		9^{00}	2^{45}	"	"	0,15	0,11	0,56	10,65
11^{20}	4^{15}	"	"	0,09	0,13	0,48		9^{05}	2^{45}	"	"	0,14	0,09	0,56	11,60
10^{40}	4^{00}	"	"	0,11	0,07	0,44	15,35	9^{35}	2^{50}	"	"	0,12	0,12	0,58	11,60
11^{30}	4^{20}	"	"	0,08	0,08	0,38		9^{40}	2^{50}	"	"	0,14	0,12	0,60	9,05
12^{00}	4^{30}	"	"	0,12	0,13	0,50		9^{40}	2^{50}	"	"	0,13	0,13	0,58	8,25
12^{00}	4^{35}	"	"	0,12	0,12	0,44		9^{00}	2^{45}	"	"	0,15	0,12	0,56	12,00
11^{25}	4^{20}	200	"	0,15	0,10	0,52		9^{15}	2^{45}	"	"	0,12	0,08	0,54	10,00
11^{25}	4^{20}	"	"	0,13	0,10	0,45		9^{05}	2^{40}	"	"	0,13	0,09	0,56	8,80
11^{25}	4^{30}	"	"	0,13	0,10	0,48		9^{25}	2^{45}	"	"	0,12	0,10	0,54	8,70
11^{20}	4^{30}	"	"	0,11	0,10	0,45	17,78	9^{40}	2^{50}	"	"	0,12	0,11	0,56	8,10
12^{50}	4^{40}	180	"	0,11	0,14	0,52		9^{25}	2^{50}	"	"	0,14	0,10	0,58	8,70
10^{35}	4^{00}	"	"	0,12	0,11	0,44		9^{00}	2^{45}	"	"	0,13	0,11	0,56	12,00
11^{00}	4^{20}	"	"	0,11	0,08	0,42		9^{35}	2^{50}	"	"	0,14	0,09	0,50	7,40
11^{46}	4^{26}	160	75	0,11	0,10	0,47	16,87	9^{25}	2^{47}	150	60	0,14	0,10	0,55	10,42

3. Knüppel-Chargen

nach dem alten Blaseverfahren (aus Febr. 1892). — nach dem neuen Blaseverfahren (aus Sept. 1893).

Gesammte Blasezeit Minuten	Nach-Blasezeit Minuten	Zuschlag an Spiegeleisen kg	Zuschlag an Ferromangan kg	Analyse des Fertigmaterials C Proc.	P Proc.	Mn Proc.	Eisengehalt der Schlacke nach dem Wochendurchschnitt Proc.	Gesammte Blasezeit Minuten	Nach-Blasezeit Minuten	Zuschlag an Spiegeleisen kg	Zuschlag an Ferromangan kg	Analyse des Fertigmaterials C Proc.	P Proc.	Mn Proc.	Eisengehalt der Schlacke Proc.
15^{10}	4^{00}	30	65	0,09	0,07	0,35	13,28	9^{50}	2^{50}	30	50	0,10	0,09	0,43	9,85
11^{30}	4^{00}	„	„	0,08	0,10	0,44		9^{40}	2^{45}	„	„	0,08	0,08	0,42	10,50
10^{20}	3^{30}	„	„	0,10	0,11	0,44		9^{30}	2^{40}	„	„	0,12	0,13	0,43	6,45
9^{50}	3^{20}	„	„	0,07	0,10	0,36		9^{45}	2^{50}	„	„	0,11	0,10	0,50	7,75
9^{30}	3^{20}	„	„	0,08	0,09	0,42		9^{40}	2^{45}	„	„	0,10	0,10	0,47	8,85
10^{20}	3^{30}	„	70	0,08	0,08	0,40		9^{10}	2^{50}	„	„	0,09	0,12	0,38	10,30
9^{45}	3^{20}	„	„	0,08	0,06	0,47		9^{40}	2^{50}	„	„	0,09	0,10	0,43	9,80
9^{45}	3^{20}	„	„	0,10	0,07	0,44		9^{30}	2^{50}	„	„	0,09	0,08	0,43	10,85
10^{50}	3^{45}	„	65	0,09	0,11	0,42	13,39	9^{30}	2^{50}	„	„	0,08	0,08	0,42	10,15
10^{20}	3^{30}	„	„	0,09	0,09	0,45		9^{10}	2^{45}	„	„	0,08	0,07	0,40	9,80
12^{20}	4^{15}	„	„	0,09	0,07	0,36		9^{20}	2^{45}	„	„	0,10	0,10	0,38	9,65
11^{00}	3^{45}	„	„	0,09	0,10	0,35		9^{45}	2^{50}	„	„	0,10	0,08	0,50	8,30
10^{25}	4^{00}	„	„	0,10	0,11	0,42		9^{40}	2^{50}	„	„	0,09	0,11	0,37	9,45
10^{25}	4^{00}	„	„	0,08	0,07	0,42		10^{00}	2^{50}	„	„	0,11	0,14	0,43	7,45
11^{05}	4^{00}	„	„	0,10	0,07	0,35		9^{50}	2^{50}	„	„	0,10	0,10	0,43	9,60
11^{05}	4^{00}	„	„	0,08	0,07	0,34		10^{10}	3^{00}	„	„	0,09	0,08	0,38	10,80
10^{53}	3^{43}	30	66	0,09	0,09	0,40	13,38	9^{40}	2^{49}	30	50	0,10	0,10	0,43	9,35

Diese Wochendurchschnitte sind zur Zeit des alten Blaseverfahrens in der Weise hergestellt, dass von jeder Charge je ein Stückchen Schlacke aufbewahrt u. dann von der im Laufe der Woche angesammelten Schlackenmenge eine Durchschnittsanalyse gemacht wurde.

Schlacke im ersteren Fall um etwa 6,5 Proc. im letzteren um etwa 4 Proc. zurückgegangen, während ein Blick auf den Analysen-Durchschnitt zeigt, dass nach dem alten wie nach dem neuen Blaseverfahren die gleichen Phosphorgehalte im Fertigmateriale gefunden wurden, dass also, wie schon oben erwähnt, bei dem neuen Verfahren keineswegs mit höheren Phosphorgehalten gearbeitet werden muss. Die gesammte Blasedauer hat sich nach Tabelle 2 durchschnittlich um 2,21 Minuten, nach Tabelle 3 um 1,13 Minuten verkürzt, so dass, aus dem einfachen Gesichtspunkt der Zeitersparniss betrachtet, ein Werk, das täglich 50 Hitzen bläst, dabei etwa eine Stunde gewinnt, d. h. Zeit genug für zwei weitere Hitzen. Tabelle 4 (Seite 154) bietet eine Gegenüberstellung von Birnenhaltbarkeiten aus der Zeit des alten und aus der des neuen Blaseverfahrens. Die Dauerhaftigkeit der Birnen ist bei dem letzteren eine erheblich grössere und ergibt nach dem beiderseits halbjährlichen Durchschnitt eine Zunahme in der Haltbarkeit der Böden von 29,7 auf 33,1 Hitzen und in der Haltbarkeit der Birnenfutter von 150,0 und 192,1 Posten. Mit Tabelle 5 beginnt die Reihe derjenigen Erfahrungen, welche bezüglich der Dehnbarkeit des Fertigmaterials mit dem neuen Verfahren gemacht werden. Die Tabelle enthält eine Zusammenstellung von drei Zerreissversuchs-Reihen, die einer kleinen Erklärung bedürfen. Die erste Reihe enthält 10 Versuche mit Kesselblechmaterial, welches noch zur Zeit des alten Blase-

4. Birnen-Haltbarkeit

zur Zeit des alten Blaseverfahrens. zur Zeit des neuen Blaseverfahrens.

Jahr	Monat	Haltbarkeit der Böden in Posten	Haltbarkeit der Birnen in Posten	Jahr	Monat	Haltbarkeit der Böden in Posten	Haltbarkeit der Birnen in Posten
1892	August	33,054	167,000	1893	März	33,853	194,167
„	September	31,065	152,429	„	April	34,529	195,833
„	October	28,658	145,429	„	Mai	34,242	193,667
„	November	26,502	144,800	„	Juni	33,857	200,333
„	December	29,000	141,400	„	Juli	31,000	185,000
1893	Januar	29,952	149,444	„	August	31,159	184,288
	Durchschnitt	29,7	150,0		Durchschnitt	33,1	192,1

5. Zerreissversuche mit Blechen von gleicher Stärke.

Festigkeit kg	Dehnung Proc.	Analyse C Proc.	Analyse P Proc.	Analyse Mn Proc.	Festigkeit kg	Dehnung Proc.	Analyse C Proc.	Analyse P Proc.	Analyse Mn Proc.	Festigkeit kg	Dehnung Proc.	Analyse C Proc.	Analyse P Proc.	Analyse Mn Proc.
37,0	30	0,08	0,06	0,42	32,6	35	0,07	0,06	0,42	34,5	27	0,10	0,08	0,38
37,5	27,5	„	„	„	34,1	33	„	„	„	35,4	30	„	„	„
37,5	26	0,09	0,07	0,36	31,7	36	0,09	0,06	0,37	38,3	30	0,14	0,10	0,54
36,9	28,5	„	„	„	32,7	30,5	0,09	0,06	0,37	41,0	30	„	„	„
37,2	33	0,09	0,07	0,38	30,2	30	0,08	0,07	0,38	42,0	27,5	0,09	0,09	0,47
35,0	31	„	„	„	33,6	38	0,08	0,08	0,37	41,4	26	0,10	0,12	0,52
36,6	30	0,09	0,07	0,42	30,1	29	0,07	0,09	0,43	41,1	24	0,10	0,10	0,42
40,2	27	„	„	„	32,6	32,5	„	„	„	35,7	26	„	„	„
38,2	30	0,09	0,07	0,40	32,7	31,5	0,07	0,07	0,40	40,5	29	0,08	0,10	0,42
35,7	27,5	„	„	„	31,5	29,5	„	„	„	37,4	29	„	„	„
Altes Blaseverfahren mit der früher üblichen chemischen Zusammensetzung des Fertigmaterials.					Neues Blaseverfahren unter Beibehaltung der früher üblichen chemischen Zusammensetzung des Fertigmaterials ergab einen erheblichen Verlust an Festigkeit und eine Zunahme an Dehnung.					Neues Blaseverfahren mit veränderter chemischer Zusammensetzung des Fertigmaterials behufs Erzielung der nothwendigen Festigkeitseigenschaften.				

verfahrens erzeugt wurde. Sämmtliche Einzelresultate sowie der Durchschnitt mit 37,2 k Festigkeit f. d. qmm bei 29 Proc. Dehnung weisen auf eine gute Feuerblechqualität hin. Die zweite Reihe stammt aus der ersten Zeit nach der Einführung des neuen Verfahrens und ist ein Auszug aus einer grossen Zahl von Versuchen mit Kesselblechen, welche grösstentheils eine aussergewöhnlich geringe Festigkeit bei zuweilen auffallend hoher Dehnung ergaben. Die geringste der ermittelten Festigkeiten betrug 30,1 k f. d. qmm, die höchste der Dehnungen 36 Proc., während der Durchschnitt 32,2 k Festigkeit und 32 Proc. Dehnung ergab. Die chemische Zusammensetzung der Versuchsstücke der zweiten Reihe

entsprechen den Analysen der jeweils gegenüberstehenden Versuchsstücke der ersten Reihe. Die zweite Reihe zeigt unverkennbar, in welch hohem Grade die Weichheit des Materials gefördert wird, wenn man das Ueberblasen des Bades verhütet; sie zeigt aber auch andererseits, dass ein Material von der bisher üblichen Zusammensetzung den Festigkeitsanforderungen gegenüber nicht genüge, dass man vielmehr für solche Zwecke auf ein Material mit etwas höherem Kohlenstoff- und Mangangehalte hinarbeiten müsse, wie es der dritten Versuchsreihe zu Grunde lag, die mit ihren durchschnittlich 38,7 k Festigkeit und 28 Proc. Dehnung wieder eine normale Feuerblechqualität erwies. Die Tabelle 5 ist für die Beurtheilung des neuen Blaseverfahrens bezw. des Einflusses desselben auf die Qualität des Flusseisens ungemein lehrreich, insofern sie zeigt, in welch hohem Grade die Dehnbarkeit des Materials zunimmt, wenn es gelingt, die durch das Ueberblasen erzeugten Oxyde aus demselben fern zu halten. Trotz der fast gleichen Analysen in der ersten und zweiten Reihe begegnet uns in der zweiten eine bisher unbekannte Weichheit und drängt zu der Schlussfolgerung, dass die höhere Festigkeit und geringere Dehnung des Materials der ersten Reihe trotz tadelloser Qualität desselben nur auf den Gehalt an Oxyden zu setzen ist. Das, was bei diesem die Oxyde gethan haben, wurde bei dem Material der dritten Versuchsreihe durch einen höheren Gehalt an Kohlenstoff und Mangan bewirkt.

Ausgehend von der Erkenntniss, dass der Phosphor ein minder gefährlicher Feind des Flusseisens sei, als der Sauerstoff, wurde absichtlich eine Reihe von Hitzen mit zunehmendem Phosphorgehalte nach dem neuen Verfahren erblasen, um das Material derselben einer Reihe von Dehnbarkeitsprüfungen zu unterwerfen, um dadurch feststellen zu können, bei welcher Grenze der Phosphorgehalt anfange wirklich gefährlich zu werden. Tabelle 6 enthält 11 Zerreissversuche mit Trägermaterial von

6. Zerreissversuche mit Stegen von Trägern N. P. 28 nach dem neuen Blaseverfahren mit absichtlich steigend erblasenem Phosphorgehalt.

Festigkeit	Dehnung	Analyse			Festigkeit	Dehnung	Analyse		
		C	P	Mn			C	P	Mn
kg	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	kg	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
42,4	25	0,11	0,11	0,56	42,8	24	0,12	0,13	0,40
43,9	24	0,12	0,11	0,56	42,7	26,5	0,11	0,14	0,43
39,4	27,5	0,12	0,12	0,43	42,3	26	0,13	0,15	0,52
39,2	27	0,12	0,12	0,48	39,9	26,5	0,15	0,15	0,52
38,7	30	0,15	0,12	0,52	38,2	28	0,15	0,17	0,52
39,5	26	0,14	0,13	0,54					

11 Posten, welche nach steigenden Phosphorgehalten geordnet sind. Die Vergleichung der Resultate zeigt, dass die Höhe des Phosphorgehaltes keinen Einfluss auf dieselben gehabt hat. Die Festigkeiten bewegen sich

zwischen 38 und 45 k, die Dehnungen zwischen 24 und 30 Proc., während die Phosphorgehalte von 0,11 bis 0,17 Proc. steigen.

C. H. Ridsdale (das. S. 206) macht nicht zutreffende Bemerkungen dazu.

Den Abbrand beim Thomasprocess bespricht Grassmann (Stahleisen 1896, 57). Der Verlust verschiedener Werke schwankt meist zwischen 17 und 11 Proc. Bei einer jährlichen Erzeugung von 200 000 t Flusseisen würde, wenn der Abbrand von 16 auf 11 Proc. heruntergedrückt werden könnte, dass etwa 10 000 t Mehrerzeugung oder etwa 700 000 Mark Gewinnst betragen. — Man hat etwa folgende Zusammensetzung für das Thomaseisen als geeignete gefunden:

Phosphor . . .	1,90 bis 2,70 Proc.
Mangan	1,10 „ 2,00 „
Silicium . . .	0,20 „ 0,50 „
Kohlenstoff . .	3,20 „ 3,60 „
	6,40 bis 8,80 Proc.

Ein derartig zusammengesetztes Eisen würde nun, falls beim Thomasprocess nur diese Elemente entfernt würden und kein anderer Verlust entstände, einen Abbrand von 6,40 bis 8,80 Proc. bedingen. In der That ist aber der Verlust 13 bis 17 Proc.; also gerade doppelt so gross, als eigentlich die Entfernung der fremden Elemente bedingt. Der Gesammtverlust beim Thomasiren setzt sich aus 3 Theilen zusammen: 1. aus dem Verlust, welcher durch die Ausscheidung der fremden Elemente aus dem Roheisen bedingt ist. 2. aus dem Verlust, welcher durch die gleichzeitige Oxydation des Eisens mit den anderen Elementen bewirkt wird; 3. aus dem Verlust, welcher während des Blasens aus den Operationsgefässen entsteht. Der unter 1 bezeichnete Verlust muss immer auftreten, da eben der Unterschied in der Zusammensetzung zwischen Roheisen und Flusseisen die Ausscheidung der fremden Elemente aus dem Eisen verlangt. Demnach ist dieser Verlust als ein feststehender zu betrachten, welcher nur in dem Maasse wechselt, wie die chemische Zusammensetzung des Thomaseisens sich ändert. Hiernach würde ein Eisen, welches möglichst wenig fremder Elemente enthält, den geringsten Abbrand ergeben. Einer Verwendung solchen Eisens stellen sich jedoch grosse technische Schwierigkeiten entgegen, da zur Verwendung von Roheisen zu Flusseisen eine Temperaturerhöhung während des Processes unbedingt nothwendig ist. Letztere kann nur auf die billigste Art durch Oxydation der im Roheisen enthaltenen Elemente von hohem Brennwerth erzielt werden. Als solche Elemente sind der Phosphor und das Silicium erkannt worden, und muss also das Thomaseisen von diesen beiden Elementen einen gewissen Procentsatz enthalten. Als Mindestgehalt hat sich in der Praxis 1,90 Proc. Phosphor und 0,20 Proc. Silicium ergeben, demnach würde der unter 1 bezeichnete Abbrand, das Verarbeiten von Thomaseisen in der schon vorher angegebenen Zusammensetzung vorausgesetzt, 6,40 bis 8,80 Proc. betragen.

— Der unter 2 genannte Verlust, welcher durch gleichzeitige Oxydation des Eisens mit den anderen Elementen entsteht, wechselt je nach den Verhältnissen; er ist hauptsächlich von der Temperatur bei dem Processe selbst, und dem Basicitätsverhältniss der entstehenden Schlacke abhängig. Die Thomasschlacken enthalten zwischen 6 und 14 Proc. Eisen, und zwar tritt dieses Eisen hauptsächlich als Eisenoxyduloxyd darin auf. Der Eisengehalt der Thomasschlacken ist ein immer darin auftretender, nothwendiger Bestandtheil. Jedoch entsteht diese eisenhaltige Schlacke immer erst gegen Schluss des Processes und zwar beim Nachblasen. Der Verlust durch Oxydation des Eisens entsteht also nur durch das Nachblasen, er berechnet sich aus der Menge der fallenden Schlacken; letztere betragen etwa 25 Proc. vom eingesetzten Eisen, und da sie 6 bis 14 Proc. Eisen enthalten, macht dies 1,5 bis 3,5 Proc. vom eingesetzten Eisen aus. — Anstatt nun den Eisenoxyduloxydgehalt in der Thomasschlacke durch Verbrennen von metallischem Eisen zu bewirken, kann man der Schlacke direct so viel Eisenoxyd zuführen, als sie davon im Mittel enthält, wodurch man den entsprechenden Theil Eisen nicht erst zu oxydiren braucht, ihn also dem Einsatz erhält. Da das Eisen erst beim Nachblasen in die Schlacke geht, muss natürlich die Zugabe von Eisenoxyd während des Nachblasens geschehen. Hierdurch kann man also 1 bis 3 Proc. Verlust ersparen. Dass es in der That möglich ist, durch Zusatz von hochprocentigem Erz beim Thomasprocess den Verlust auf ein Minimum herabzudrücken, beweisen folgende, aus einer grösseren Zahl entnommenen Thomasposten:

Einsatz kg	Zusatz an Erz kg	Ausbringen an Stahl kg	Verlust in Proc.	Gehalt der Schlacke an		Gang der Posten
				P_2O_5	Fe	
12 000	kein	10 350	13,75	24,60	10,53	heiss, wenig Auswurf
12 600	kein	11 030	12,46	23,45	9,85	warm, „ „
11 500	200	10 350	10,00	21,91	8,06	„ „ „
11 500	250	10 150	11,74	22,87	12,26	heiss, mässiger „
13 000	250	11 650	10,38	24,51	10,28	heiss, wenig „
13 800	250	12 450	9,77	nicht best.	nicht best.	warm, „ „
13 000	250	11 575	10,96	nicht best.	nicht best.	„ „ „
11 500	400	10 450	9,13	22,9	12,60	heiss, kein „
11 500	400	10 500	8,88	23,8	7,62	warm, „ „
11 100	500	10 142	8,63	23,6	10,7	„ „ „
11 600	400	10 500	9,48	25,1	6,9	heiss, mässiger „
12 500	400	11 390	8,88	24,7	7,8	warm, kein „
13 000	400	11 980	7,84	24,3	4,2	sehr ruhig, kein Auswurf
12 100	400	11 060	8,59	22,4	11,3	„ „ „ „
12 950	400	11 950	7,72	24,1	8,8	„ „ „ „
12 800	400	11 800	7,81	25,1	8,6	„ „ „ „
14 000	kein	12 300	12,14	21,4	9,76	„ „ „ „
12 300	kein	10 640	13,49	20,9	11,45	ruhig, wenig Auswurf

Der unter Punkt 3 angegebene Verlust, welcher mechanischer Art ist und meistentheils durch unruhigen Gang der Hitzen entsteht, berechnet sich nun aus dem Unterschied zwischen Gesammtverlust und der Summe der beiden unter 1 und 2 angegebenen chemischen Verluste. Der Gesammtverlust schwankt, wie zu Anfang angegeben, zwischen 13 bis 17 Proc., der unter 1 und 2 genannte Verlust ist gleich 6,4 bis 8,8 und 1,5 bis 3,5 Proc.; daher der mechanische Verlust gleich 13 — (6,4 + 1,5) bis 17 — (8,8 + 3,5) = 5,1 bis 4,7 Proc. Durch Auswurf gehen also etwa 5 Proc. vom eingesetzten Eisen verloren. Dass dieser Verlust ein ungerechtfertigter ist, liegt klar auf der Hand. Es sind wohl zwei hauptsächliche Ursachen, welche den mechanischen Verlust hervorbringen; dieselben sind: 1. Gestalt und Grösse der Birne, 2. Chemische Zusammensetzung und die damit bedingte physikalische Eigenschaft des Roheisens. Da zu jedem chemischen Process ein der Menge des zu verarbeitenden Materials und der Heftigkeit der auftretenden Reactionen entsprechend grosses Gefäss genommen werden muss, so muss auch das Operationsgefäss, in welchem der Thomasprocess ausgeführt wird, genügend gross sein, da die beim Blasen auftretenden Reactionen mitunter sehr heftig sind. Die Hüttenwerke, welche ihre Thomashütten nicht nach den in der Neuzeit gemachten Erfahrungen gebaut haben, leiden fast alle unter grossem Auswurf und haben dem entsprechend einen hohen Verlust. Auf den Rheinischen Stahlwerken wurde z. B. vor einigen Jahren immer mit schräg gestellter Birne geblasen, um ein möglichst niedriges Eisenbad zu haben und dem Winde nicht allzu grossen Widerstand zu geben, da sonst bei senkrecht gestellter Birne der Auswurf enorm gewesen wäre. Der nutzbare Birneninhalt betrug dort etwa nur 0,65 cbm f. d. Tonne Eisen, während man bei neueren Thomaseinrichtungen den Birnen mindestens einen nutzbaren Rauminhalt von 0,9 bis 1 cbm f. d. Tonne eingesetzten Eisens gibt, wobei man einen Durchmesser von mindestens 3 m wählt. Durch genügende Grösse der Birne könnte man den Auswurf auf ein Minimum herabdrücken; doch würde sich durch ein zu grosses Verhältniss vom Birneninhalt zum Eiseneinsatz ein ungünstiges Verhältniss der Kosten der basischen Ausmauerung zum erzeugten Stahl herausstellen, so dass man aus ökonomischen Gründen von noch grösseren Birnen, wie vorher angegeben, absieht. Doch nicht allein ein genügend grosses Gefäss vermindert den Auswurf, sondern auch eine zweckentsprechende chemische Zusammensetzung des zu verarbeitenden Roheisens, und dass letztere und die dadurch bedingte physikalische Eigenschaft des Eisens auf den mechanischen Verlust einen grossen Einfluss ausübt, werden wir aus folgender Betrachtung ersehen. — Dass der grössere oder geringere Gehalt an fremden Elementen die physikalischen Eigenschaften des Eisens, namentlich seine Schmelztemperatur und Dünnflüssigkeit, bedeutend beeinflusst, ist jedem Hüttenmann bekannt. Im allgemeinen kann man annehmen, dass bei gleicher Temperatur des flüssigen Eisens dasjenige dünnflüssiger sein wird, welches den niedrigsten Schmelzpunkt hat. Nun ist es aber klar, dass

eine dünnflüssige Masse leichter von einem Luftstrom durchdrungen wird, als eine dickflüssige, ferner, dass ein Luftstrom von einer dickflüssigen Masse, da letztere dem Durchdringen mehr Widerstand leistet, mehr mit sich reissen wird, als von einer dünnflüssigen. Dasselbe Verhältniss tritt auch bei den verschiedenen Eisensorten auf: je dünnflüssiger das Thomaseisen sein wird, desto weniger Auswurf wird man beim Verblasen desselben haben, denn beim dünnflüssigen Eisen werden selbst bei heftiger Reaction in der Birne nur kleine Theilchen der Eisenmasse vom Gasstrom mitgerissen, während aus dem dickflüssigen Eisen auf einmal zusammenhängende Massen herausgeschleudert werden. Die Beeinflussung der Dünnflüssigkeit des Eisens durch den verschiedenen Gehalt desselben an fremden Elementen ist daher von grosser Wichtigkeit für die Qualität des Thomaseisens und den beim Verblasen auftretenden Verlust. Sehen wir vom Kohlenstoffgehalt des Eisens ab, da sein Gehalt wieder vom Gehalt der anderen Elemente bedingt ist, so treten hauptsächlich Silicium, Mangan und Phosphor als die Qualität des Thomaseisens bedingende Elemente auf. Silicium macht nun zwar das Eisen dünnflüssig, doch erhöht es in gleichem Maasse seine Schmelztemperatur, so dass zum grossen Theil der günstige Einfluss der Dünnflüssigkeit wieder durch die Schwerschmelzbarkeit aufgehoben wird. Die Praxis zeigt, dass ein Siliciumgehalt des Eisens über eine gewisse Grenze den Verlauf des Thomasprocesses stürmisch macht und ein starkes Auswerfen veranlasst; und zwar steigt mit dem Siliciumgehalt auch der mechanische Verlust durch Auswurf. (Bei Vergleich der graphischen Darstellung des Siliciumgehalts mit der Verlustlinie steigt mit steigendem Siliciumgehalt auch der Verlust; Tabelle S. 160.) Ein Siliciumgehalt des Eisens über 0,5 Proc. ist für den Thomasprocess schon unerwünscht. Einen günstigeren Einfluss als das Silicium übt das Mangan auf den Verlauf des Thomasprocesses aus. Das Mangan macht das Eisen ebenfalls dünnflüssig, doch ist dieser Einfluss viel grösser als der durch das Silicium hervorgerufene; 1 Proc. Mangangehalt gibt dem Eisen schon jene Leichtflüssigkeit, die manganhaltiges Eisen sofort beim Fliessen aus dem Hochofen erkennen lassen. Demnach übt der Mangangehalt einen sehr günstigen Einfluss auf den ruhigen Verlauf des Thomasprocesses aus. Die Praxis hat dies längst erkannt und verlangt für Thomaseisen einen Mindestgehalt an Mangan von 1,10 Proc. Man hat vielfach versucht, manganarmes Eisen zu verblasen, hat die Versuche aber immer wieder aufgegeben, da solches Eisen sich derartig unruhig verbläst und starke Verluste durch Auswurf verursacht, dass ein ökonomischer Vortheil nicht erzielt wird. Ein gewisser Mangangehalt im Thomaseisen ist daher für seine ökonomische Verarbeitung Bedingung; überdies wird durch das Mangan die Qualität des Eisens erstens schon im Hochofen insofern günstig beeinflusst, als ein manganhaltiges Eisen viel heisser und schwefelärmer ist als manganarmes, und zweitens wird die Leichtflüssigkeit vermehrt, wodurch wieder der Auswurf verringert wird. Mit steigendem Mangangehalt wird sich demgemäss der mechanische Verlust verringern, wie dies auch

die Praxis beweist. Während das Silicium und das Mangan schon nach kurzer Zeit des Blasens aus dem Eisen verschwinden, und daher ihren Einfluss auf die Dünnflüssigkeit des Bades verlieren, bleibt der im Eisen enthaltene Phosphor bis zur vollständigen Entkohlung, also bis nach Beendigung der stürmischen Reactionen, im Eisenbade zurück. Es übt aber der Phosphor ebenfalls einen grossen Einfluss auf das physikalische Verhalten des Eisens aus. Durch denselben wird die Dünnflüssigkeit des Eisens bedeutend vergrössert und die Schmelztemperatur heruntergedrückt, wodurch ein sehr günstiger Einfluss auf den mechanischen Verlust beim Thomasiren ausgeübt wird; und zwar nimmt mit steigendem Phosphorgehalt die Dünnflüssigkeit des Bades zu, wodurch sich der mechanische Verlust verringert. Dass es in der That der Phosphor ist, welcher auf den ruhigen Gang der Hitzen einen sehr günstigen Einfluss ausübt, kann man schon durch den Vergleich der Betriebsresultate verschiedener Thomaswerke erkennen: fast alle Werke, welche phosphorarmes Eisen verblasen, leiden an grossem Auswurf während des Blasens, wenn sie den mangelnden Phosphorgehalt nicht durch bedeutend höheren Mangangehalt ersetzen, sie haben auch meistens über 15 Proc. Verlust. Dagegen arbeiten solche Werke, welchen phosphorreicheres Eisen zur Verfügung steht, mit bedeutend geringerem Verlust, trotzdem der eigentliche Abbrand höher ist, weil bei dem phosphorreichen Eisen der mechanische Verlust durch Auswurf bedeutend geringer ist als vorher. In welchem Maasse der Phosphorgehalt den Verlust beeinflusst, lässt sich aus folgender Tabelle ersehen, worin aus einer grossen Zahl verschiedener Betriebsdaten das Eisen nach seinem Phosphorgehalt klassificirt ist.

Nr.	Gehalt des Eisens an			Abbrand in Proc.	Nr.	Gehalt des Eisens an			Abbrand in Proc.
	Si	Mn	P			Si	Mn	P	
1	0,31	1,10	3,23	10,9	16	0,53	1,25	2,84	14,8
2	0,60	1,70	3,22	11,8	17	0,60	1,63	2,79	13,9
3	0,53	1,47	3,15	11,9	18	0,47	1,40	2,75	13,7
4	0,57	1,37	3,16	12,4	19	0,30	1,09	2,73	13,6
5	0,45	1,20	3,06	11,5	20	0,45	1,39	2,73	14,6
6	0,50	1,40	3,01	12,0	21	0,50	1,52	2,68	14,8
7	0,55	1,30	3,01	12,5	22	0,58	1,54	2,56	15,4
8	0,60	1,59	3,00	12,8	23	0,40	1,38	2,56	13,4
9	0,50	1,30	3,00	12,9	24	0,65	1,20	2,50	16,8
10	0,45	1,44	2,92	12,0	25	0,44	1,25	2,40	16,0
11	0,48	1,25	2,90	12,3	26	0,55	1,25	2,40	16,9
12	0,50	1,28	2,90	12,8	27	0,60	1,66	2,36	17,8
13	0,52	1,52	2,86	13,2	28	0,51	1,49	2,29	17,8
14	0,48	1,31	2,86	13,2	29	0,64	1,30	2,29	20,4
15	0,45	1,24	2,84	13,6	30	0,59	1,30	2,12	20,5

Demnach steigt mit zunehmendem Siliciumgehalt auch der Abbrand bezw. der Verlust beim Thomasprocess, während bei dem Phosphor das

umgekehrte Verhältniss stattfindet, indem mit steigendem Phosphorgehalt sich der Verlust vermindert. Im Interesse der Thomaswerke liegt es daher, ein möglichst hochprocentiges phosphorhaltiges Thomaseisen zu verarbeiten. Die Unbequemlichkeiten, welche ein hochphosphorhaltiges Eisen durch zu heissen Gang hervorruft, wird wohl jeder Fachmann leicht überwinden können.

Um geschmolzene Metalle mit an Stäben befestigten, aus Eisenerz, Kohle oder dergl. bestehenden festen Klumpen zu behandeln, werden nach E. A. Uehling (D. R. P. Nr. 87 367) die letzteren innerhalb des Metallbades auf mechanischem Wege in schnelle Umdrehung versetzt, oder die das flüssige Metall enthaltende Pfanne um den gekennzeichneten Stab rotirt, zum Zweck, eine innige Mischung der Chemikalien mit dem flüssigen Metall durch die schnelle Umdrehung zu erzeugen.

Desoxydirung sauerstoffhaltiger Metalle oder Metalllegirungen nach Fr. Krupp (D. R. P. Nr. 86 607). Die Patentschrift lautet: Das vorliegende Verfahren soll dazu dienen, beim Giessen von Metallen und Metalllegirungen, welche, wie Stahl, Flusseisen, Nickelstahl u. s. w., infolge der Art ihrer Herstellung sauerstoffhaltig sind, den Sauerstoff auf einfache Weise zu entfernen und unschädlich zu machen. Der Sauerstoff verbindet sich nämlich, wenn er nicht daran verhindert wird, mit dem im Gussmaterial stets vorhandenen Kohlenstoff zu Kohlenoxyd, und zwar geht diese Verbindung ziemlich langsam vor sich, auch noch während des Erstarrens der Gussmasse, so dass sich in letzterer Blasen bilden können. Man hat bisher versucht, diesem Uebelstande dadurch zu begegnen, dass man dem flüssigen Material beim Giessen Aluminium entweder rein oder in Form von Aluminiumeisen oder Aluminiumstahl zusetzte, und erreichte dadurch, dass der Sauerstoff, dessen chemische Verwandtschaft zu Aluminium grösser ist als zu Kohlenstoff und Eisen bez. zu den anderen in der Gussmasse enthaltenen Metallen, von dem Aluminium gebunden wurde und Thonerde mit ihm bildete, und zwar in Form eines feinen Pulvers, welches in der erstarrenden Masse zum grossen Theil suspendirt blieb. Obgleich dadurch die Blasenbildung verhindert wurde, bildete die Thonerde doch eine gewisse Verunreinigung des Metallgussstückes. Die Verunreinigung kann jedoch ebenfalls in Fortfall gebracht werden, und zwar dadurch, dass man an Stelle des Aluminiums oder seiner Eisenlegirung dem flüssigen Gussmaterial während des Giessens oder auch vorher eine Legirung zusetzt, welche aus einem oder mehreren Metallen, deren chemische Verwandtschaft zu Sauerstoff diejenige der zu giessenden Metalle überwiegt, und einem oder mehreren elektronegativen, nichtmetallischen Elementen (Metalloiden), wie Silicium oder Bor, besteht. Die Elemente dieser Legirung werden, wenn sie in einem passenden Mischungsverhältniss darin enthalten sind, durch die Aufnahme des Sauerstoffes der Gussmasse in einfache, doppelte oder mehrfache Silicate, Borate u. s. w. umgesetzt, welche eine mehr oder minder leicht-

flüssige Schlacke ergeben. Letztere, welche sich sehr schnell bildet, steigt alsdann in einzelnen Tropfen in der flüssigen, erheblich schwereren, metallischen Gussmasse in die Höhe und macht diese vollständig rein und blasenfrei. — Für die Desoxydirung von Stahl-, Nickelstahl- und Flusseisengüssen werden sich als metallische Zusätze am besten Aluminium oder auch alkalische Erdmetalle, wie Magnesium, eignen, und zwar jedes Metall für sich allein, oder zwei oder mehrere von ihnen in Verbindung mit einander oder auch in Verbindung mit einem oder mehreren anderen Metallen, wie Mangan oder Eisen, während der nichtmetallische Zusatz am zweckmässigsten aus Silicium besteht. Da die einfachen Silicate strengflüssigere Schlacken bilden als die doppelten und mehrfachen Silicate, so wird die Verwendung von wenigstens zwei Zusatzmetallen neben einander immer empfehlenswerth sein. — Von der Anwendung von Alkalimetallen, wie Kalium, Natrium u. s. w., wird man meistens absehen, obgleich ihre chemische Verwandtschaft zum Sauerstoff am grössten ist, oder vielmehr gerade aus diesem Grunde, weil die Lebhaftigkeit, mit der sie den Sauerstoff binden, leicht zu explosiven Erscheinungen führen kann. Ausserdem spricht auch ihr höherer Preis gegen ihre Verwendung. — Das Bor als nichtmetallischer Zusatz kann sich in verschiedenen Fällen ebenso gut oder auch manchmal besser als Silicium eignen, weil die Borate meistens bei nicht zu hohen Temperaturen flüchtig werden und sofort bei ihrer Entstehung aus der flüssigen Gussmasse verdampfen. Es ist auch nicht ausgeschlossen, das Silicium oder das Bor durch Phosphor oder ein ähnliches Element zu ersetzen, da es bei den nichtmetallischen Zusätzen im Wesentlichen nur darauf ankommt, dass sie durch die Absorption des im Gussmaterial enthaltenen Sauerstoffs mit den neben ihnen zugesetzten Metallen leicht schmelzbare oder flüchtige Verbindungen bilden und dadurch die Bildung von pulverförmigen Ausscheidungen verhindern. — Als besonders zweckmässiger Zusatz für Stahlgüsse hat sich eine Legirung von Aluminium mit Mangan und Silicium, letztere beiden Stoffe in Form von Ferromangan und Ferrosilicium, erwiesen, und zwar in einem Verhältniss von 5 Proc. Aluminium zu 10 Proc. Mangan und 10 Proc. Silicium neben 75 Proc. Eisen. — Lässt man das Mangan aus dieser Mischung heraus, so wird sich wahrscheinlich dennoch ein Doppelsilicat, bestehend aus Aluminiumeisensilicat, bilden; aber jedenfalls gewährt die Anwesenheit von Mangan eine grössere Sicherheit für die Bildung einer leichtflüssigen Schlacke.

Härten von Panzerplatten geschieht nach W. Beardmore (D. R. P. Nr. 84 771) dadurch, dass die Härteflüssigkeit in Flächenstrahlen gegen die Platte geleitet wird und die Strahlen um die Grösse ihres Abstandes von einander hin- und herbewegt werden.

Härten von Panzerplatten geschieht nach Harvey Continental Steel Comp. (D. R. P. Nr. 83 906) mit Benutzung einer auf der Platte stehenden Vorrichtung, welche die Formänderungen der Platte anzeigt und gegebenenfalls aufzeichnet.

Verfahren zum Zähemachen der Rückseite von Panzerplatten mit gehärteter Vorderseite von A. Wilson und Fr. Stubbs (D. R. P. Nr. 87256) ist so gekennzeichnet, dass die Rückseite der Platte erhitzt und dadurch zähe gemacht wird, während gleichzeitig die gehärtete Vorderseite durch Spritzwasserstrahlen oder durch Eintauchen in ein Wasserbad kalt gehalten und dadurch ihre Härte unverändert erhalten wird.

Verdichten von cementirten Stahlpanzerplatten. Nach W. E. Corey (D. R. P. Nr. 87132) wird nach erfolgter Cementirung der Platte diese auf eine solche Temperatur gebracht, dass ein Strecken der Platte nicht stattfinden kann, und welche so niedrig ist, dass der Kohlungsgrad in keiner Weise verändert wird. Die Stahlplatte wird in einem Cementirofen unter Anwendung der üblichen Kohlungsmittel, wie Holzkohle, Knochenkohle, Koks, oder einer Mischung von diesen unter Erzeugung einer Temperatur bis ungefähr 1200° cementirt, worauf dieselbe langsam bis auf etwa 870° abgekühlt wird. — Zur Compression werden die Platten zunächst einer Prüfung auf den Kohlungsgrad unterzogen, was dadurch geschieht, dass man dieselben auf etwa 40° abkühlen lässt, die Oberfläche reinigt und einige Löcher einbohrt, an welchen die Stärke des Kohlungsgrades gemessen und der Grad der Kohlung analytisch festgestellt wird. Hierauf erhitzt man die Platte wieder auf eine Temperatur von etwa 870° und bringt dieselbe unter eine Presse, in Walzen oder dergl., in welchen die Verdichtung erfolgt. Diese wird nicht gleichzeitig auf die ganze Platte erstreckt, sondern es wird zunächst nur ein schmaler Streifen der Platte dem Drucke ausgesetzt, worauf allmählich die Compression der Platte stückweise vorgenommen wird.

Beim Cementirungsprocess für Panzerplatten und andere Guss- und Schmiedestücke ist es seit einigen Jahren gebräuchlich, die Ränder, welche nach dem Härtungsprocess einer Bearbeitung benöthigten, sowie andere Theile auf der Vorderfläche der Platte, welche für Löcher, Oeffnungen, Bolzen- und Nietlöcher und sonstige Stellen, die, nachdem die Platte gehärtet ist, ausgebohrt werden mussten, vor der Cementirung zu schützen. Der Zweck dieser Maassnahme besteht darin, die Kohle an dieser Stelle auf einem solch niederen Punkte zu halten, dass das Metall, wenn es nach der Cementation abgeschreckt wird, daselbst nicht gehärtet werden kann und somit auch nach der Härtung der Platte bearbeitbar bleibt. A. Ackerman (D. R. P. Nr. 84831) empfiehlt nun, die Theile der Platte, welche vor der Cementirung geschützt werden sollen, mit einem Ueberzug von Stoffen zu versehen, welche die Kohlengase, die durch dieselben hindurchdringen können, oxydiren, ehe dieselben die Fläche der Platte erreichen. Dieses Material besteht aus Metalloxyd, welches durch die Kohlengase reducirt wird, und welches mit Asbest, Thon oder anderen Stoffen vermischt und versteift ist, welch letzteres als eine Verdünnung und als ein Dämpfer der oxydirenden Wirkung dient. Ueber diese

Schicht kann noch das gewöhnliche Material gelagert werden, so dass die Menge der zu demselben gelangenden kohlenhaltigen Gase nur sehr gering ist. Dieser Ueberzug kann auch während des der Cementation folgenden Härtungsprocesses an den zugehörigen Stellen belassen werden, so dass, da er ein schlechter Wärmeleiter ist, die Ausstrahlung an diesen Stellen verzögert wird, besonders wenn man diesen Ueberzug, wie vorher erwähnt, mit nicht leitendem Material, wie Asbestpappe, bedeckt.

Geschossen aus Stahl oder härtbaren Stahlmischungen an einzelnen Theilen, namentlich am ogivalen Theil eine besondere Härte, im übrigen Theil, namentlich am Bodentheil oder auch im Inneren, eine besondere Zähigkeit zu ertheilen, will L. Grambow (D. R. P. Nr. 90 040) die zu härtenden Theile des Geschosses bis zu der der verlangten Härte entsprechenden hellen Rothglut, die anderen Theile dagegen nur bis auf einen Grad der Rothglut erhitzen, dass eine Härtung der betreffenden Theile beim Abschrecken ausgeschlossen ist, wonach das Geschoss im Ganzen abgeschreckt wird.

Ungleichmässige Zusammensetzung der Stahlschienen. A. R. v. Dormus (Z. österr. Ing. 1896, Nr. 13) unterscheidet beim Flusseisenblock die äussere sofort erstarrende Kruste, den Randstahl von der inneren Schicht, den Kernstahl. Der Rand ist dicht und gleichmässig zusammengesetzt, der Kernstahl von Saigerungen durchsetzt, welche von Säuren leichter als das Muttermetall gelöst werden, so dass auf der geätzten Querschnittsfläche einer Eisenbahnschiene die Grenze zwischen Rand- und Kernstahl, welche Dormus die Erstarrungslinie nennt, gewöhnlich deutlich erkennbar ist. Noch schärfer tritt sie hervor, wenn an der Innenfläche des erstarrten Randstahls sich Gasblasen ansetzen, welche nun ebenfalls auf der geätzten Fläche erscheinen. Die Dicke des Randstahls hängt besonders von der Temperatur und chemischen Zusammensetzung des in die Form gegossenen Stahls ab. Wie beträchtlich die Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung und den Festigkeitseigenschaften des Rand- und Kernstahls sein können, lassen folgende Beispiele erkennen (siehe Tabelle S. 165).

Die Proben von der Lauffläche enthalten unter allen Proben am meisten Randstahl, die Probe aus der Kopfmitte nur Kernstahl. Letztere ist reicher an Fremdstoffen, deshalb fester, aber in der Regel weniger zäh, als der Randstahl. Da auch die von der Lauffläche entnommene Probe (Flachstab) immerhin schon zum Theil aus Kernstahl bestand, ist der Unterschied zwischen eigentlichem Randstahl und Kernstahl jedenfalls noch erheblicher, als die mitgetheilten Ziffern erkennen lassen. Die aus einer und derselben Schiene entnommenen Proben zeigen jedoch auch deutliche Abweichungen, je nachdem sie von dem einen oder andern Ende entnommen wurden. Jene Unterschiede zwischen Randstahl und Kernstahl sind annähernd gleich Null an demjenigen Ende der Schiene,

Nummer der Probeschiene	Stelle, an welcher die untersuchte Probe entnommen wurde	Bruchfestigkeit in k auf 1 qmm	Bruchdehnung in Hunderttheilen der ursprünglichen Länge (206 mm)	Chemische Zusammensetzung					
				Kohlenstoff	Silicium	Mangan	Phosphor	Schwefel	Kupfer
1	Laufläche	58,7	18,6	0,411	0,011	0,477	0,063	0,026	0,130
	Kopfmitte	64,7	6,0	0,525	0,007	0,506	0,104	0,038	0,126
	Steg	67,8	14,7	0,485	0,010	0,506	0,099	0,040	0,123
3	Laufläche	60,3	14,7	0,396	0,013	0,500	0,063	0,033	0,131
	Kopfmitte	67,7	19,3	0,480	0,014	0,494	0,089	0,041	0,152
	Steg	67,3	19,3	0,456	0,009	0,500	0,079	0,037	0,130
5	Laufläche	56,3	17,4	0,357	0,010	0,412	0,057	0,039	0,122
	Kopfmitte	62,7	6,0	0,501	0,006	0,430	0,099	0,057	0,139
	Steg	65,8	17,3	0,507	0,011	0,430	0,102	0,063	0,126
9	Laufläche	49,3	26,0	0,294	0,012	0,442	0,028	0,018	0,134
	Kopfmitte	58,0	4,0	0,504	0,016	0,500	0,062	0,048	0,152
11	Laufläche	57,7	22,0	0,351	0,028	1,146	0,045	0,019	0,140
	Kopfmitte	78,8	12,0	0,681	0,023	1,239	0,084	0,021	0,135

welches beim Giessen des Blockes sich unten befand, und sie wachsen mit der Entfernung von diesem Ende.

Einfluss der Temperatur auf die Festigkeit des Eisens bespricht A. Ledebur (Z. Ingen. 1896, 565). Schmiedbares Eisen besitzt in den niedrigsten bis jetzt angewendeten Temperaturen (— 80°) eine verhältnissmässig grosse Festigkeit gegenüber ruhiger Belastung; die Festigkeit sinkt, wenn die Temperatur steigt, bis diese etwa 60 bis 100° erreicht, um dann ziemlich rasch wieder zu steigen, sodass die Zugfestigkeit zwischen 200 und 300° um 7 bis 10 k/qmm grösser ist als in gewöhnlicher Temperatur und um 3 bis 5 k/qmm grösser als bei —80°. Von da an fällt bei zunehmender Temperatur die Festigkeit mehr und mehr, bis schliesslich völliges Erweichen eintritt. In denjenigen Temperaturen aber, in welchen das Metall die höchste Festigkeit bei ruhiger Belastung besitzt, sind die vorübergehenden und die bleibenden Formveränderungen, welche durch eine bestimmte Belastung hervorgebracht werden, verhältnissmässig gering; das Metall ist spröde und insbesondere empfindlich gegen Schlagwirkungen. Bei einem nachgiebigen Materiale wird die Wirkung des Schlages zum Theil für die eintretende Formveränderung verbraucht, bei einem starren Körper ruft sie den Bruch hervor. Bei Temperaturen zwischen 200 und 300°, auch wohl noch etwas darüber, wird neben der Widerstandsfähigkeit gegen Schlagwirkungen auch die Biegungsfähigkeit des schmiedbaren Eisens merklich verringert; in den Temperaturen unter 0° ist es vornehmlich die erstere, welche Einbusse erleidet, ohne dass die Biegungsfähigkeit bedeutend geschmälert wird. Nur wenn der Gegenstand schon eine Verletzung besitzt, ist ein deutlicherer Einfluss der Kälte auch auf die

Biegungsfähigkeit bemerkbar. Schweisseisen und Flusseisen verhalten sich an und für sich ziemlich übereinstimmend; Unterschiede werden sowohl durch die chemische Zusammensetzung als durch die Zeitdauer der Einwirkung (des Versuchs) bedingt. Diese Unterschiede beziehen sich sowohl auf das Maass des Einflusses, welcher durch Temperaturveränderungen ausgeübt wird, als auch auf die Höhe der Temperaturen, bei welchen ein Wechsel des Einflusses (Zunahme der Festigkeit nach vorausgegangener Abnahme und umgekehrt) erkennbar wird. Genauere Ermittelungen hierüber fehlen noch, und künftige Untersuchungen werden insbesondere die Klarlegung dieser Frage anzustreben haben. — Die wenigen über das Verhalten des Gusseisens angestellten Untersuchungen lassen schliessen, dass es in sehr niedriger Temperatur ebenfalls an Sprödigkeit zunimmt, im übrigen aber beim Erwärmen sein Verhalten weniger als schmiedbares Eisen ändert, bis es rothglühend zu werden beginnt. Dann verringert sich mehr oder minder rasch seine Tragfähigkeit.

Einfluss der Kälte auf die Festigkeitseigenschaften von Eisen und Stahl untersuchte M. Rudeloff (Stahleisen 1896, 15). Er zeigt, dass die Abkühlung auf — 20° im allgemeinen nur einen geringen Einfluss auf die Biegsamkeit der untersuchten Eisensorten ausübte; die Abkühlung auf — 80° blieb bei dem weichen Nieteisen und bei dem gewalzten Schweisseisen ebenfalls ohne erhebliche Nachtheile auf die Biegsamkeit der Probestreifen, bei allen übrigen Materialien litt die Biegsamkeit jedoch durch die tiefere Kälte.

Verhalten des Eisens bei niederer Temperatur bespricht Steiner (Schweizer Bauztg. 1895 Nr. 21).

Nachtheile der Bearbeitung von Eisen in der Blauwärme beschreibt A. Kurwernhardt (Stahleisen 1896, 849).

Gefügeveränderungen von Eisen durch Stösse. Werden nach O. Hoppe (Stahleisen 1896, 496) Eisen und Stahl von ursprünglich genügender Elasticität, Festigkeit und Dehnbarkeit im Betriebe durch Stösse und Spannungswechsel niemals über ihre Elasticitätsgrenze hinaus beansprucht, wie es in einer regelrechten Construction stets sein sollte, so bleibt ihr Gefüge ungeändert und der Bestand des aus ihnen hergestellten Constructionstheiles ist, regelrechten Betrieb und sorgfältige Wartung (Anstrich) vorausgesetzt, auf unabsehbare Zeit gesichert. Kurz: Das Material bleibt, wie es war!

Gusseisen wird nach A. E. Ousterbridge (Amer. Inst. Febr. 1896) durch Stösse nicht etwa brüchig, sondern gewinnt, ähnlich wie durch Ausglühen, an Festigkeit. O. führt dieses auf moleculare Umlagerung zurück.

Saigerungserscheinungen bei gehärtetem Stahl. Versucht man nach F. Osmond (C. r. 11. Nov. 1895) eine polirte Fläche eines gehärteten Stahlstückes mit einem Kohlenstoffgehalte zwischen 0,70 bis 1,30 Proc. mit einer Reissnadel zu ritzen, so ist keine Einwirkung bemerkbar; seltsamerweise aber hinterlässt die Reissnadel ihre Spur, wenn

der Kohlenstoffgehalt über 1,30 Proc. steigt. Betrachtet man die mit der Reissnadel auf einem solchen Stahl gezogene Linie, so lässt sich wahrnehmen, dass sie zahlreiche Unterbrechungen besitzt; es sind demnach im Stahle mindestens zwei verschiedene Bestandtheile, ein härterer und ein weniger harter, nebeneinander abgelagert. Der erstere, welcher durch die Reissnadel nicht angegriffen wird, ritzt Glas und Feldspath; der zweite wird durch Apatit, vielleicht auch durch Flussspath geritzt. Auf einer gut polirten Fläche lassen sich die beiden Bestandtheile durch ihre etwas abweichenden Färbungen unterscheiden: der härtere Bestandtheil zeigt einen schwachen Stich ins Graue, der andere ist silberweiss. Beim Behandeln der Probe mit Jodtinctur oder schwacher Salpetersäure gewahrt man einzelne Polyeder, dazwischen bisweilen Spuren das Carbids Fe_3C. Da die beiden Bestandtheile hierbei verschiedene Farben annehmen, lassen sie sich deutlich unterscheiden; setzt man die Einwirkung zu lange fort, so wird die Oberfläche schwarz durch ausgeschiedene Kohle. Der harte Körper ist der nämliche, aus welchem gehärteter Stahl mit 1 Proc. Kohlenstoff fast ausschliesslich besteht; der Gehalt an dem weicheren Körper nimmt mit dem Kohlenstoffgehalte des Stahls zu, bis dieser etwa 1,60 Proc. beträgt; geht er über dieses Maass hinaus, so scheint das Carbid Fe_3C sich in reichlicheren Mengen, mit dem Kohlenstoffgehalte zunehmend, abzusondern. — Wenn man einen verhältnissmässig reinen (non plus complexe) Stahl mit demjenigen Kohlenstoffgehalte, welcher die Erscheinung am deutlichsten zu Tage treten lässt (also beispielsweise 1,57 Proc.), der Härtung in verschiedenen Temperaturen unterwirft, so zeigt sich, dass man, um die grösste Menge des weichen Bestandtheils zu bilden, den Stahl zunächst auf mindestens 1000° erhitzen muss, ohne dass es jedoch nothwendig ist, die Temperatur über 1100° hinaus zu steigern, und dass man ihn alsdann thunlichst rasch in Eiswasser oder sehr kaltem Quecksilber ablöschen muss. Andernfalls bildet sich beim Abkühlen noch Eisencarbid Fe_3C, wodurch der Kohlenstoffgehalt in der Hauptmasse verringert wird. Wenn die Bedingungen günstig sind, kann man ungefähr gleiche Mengen des harten und weichen Bestandtheils erhalten. (Vgl. J. 1895, 185.)

A. Ledebur (Stahleisen 1896, 117) sieht darin eine Bestätigung der schon bekannten Thatsache, dass der Stahl, ohne Gefahr zu laufen, seine Eigenschaften zu ändern, um so weniger stark erhitzt werden darf, je höher sein Kohlenstoffgehalt ist. Dass das beobachtete Zerfallen des Stahls in zwei verschiedene Bestandtheile nicht erst beim Ablöschen, sondern bereits während der vorausgehenden Erhitzung sich vollzieht, unterliegt wohl keinem Zweifel. Daher zeigt sich der Vorgang deutlicher, wenn man auf 1000°, als wenn man auf 800° erhitzt.

Behandlung des Stahls durch Ausglühen und Ablöschen beschreibt A. Le Chatelier (Bull. encourag. 1895, 1336)

Verhalten von Flusseisen. Tetmajer macht auf der internationalen Conferenz zur Vereinbarung einheitlicher Prüfungsmethoden bezügliche Mittheilungen, denen folgende Angaben entnommen

sind. In einer Brückenbauanstalt brach beim Arbeiten plötzlich ein Winkel; Thomaseisen. Die Untersuchung ergab:

Festigkeitsverhältnisse:

Streckgrenze	σ =	5,60 t/qcm
Zugfestigkeit	β =	8,00 „
Contraction	γ =	24,1 Proc.
Dehnung nach Bruch . . .	λ =	3,7 „
Qualitäts-Coëfficient	c =	0,30 in t u. cm

Chemische Zusammensetzung:

Kohlenstoff	= 0,248 Proc.
Phosphor	= 0,063 „
Silicium	= 0,010 „
Mangan	= 2,590 „
Schwefel	= 0,010 „

Wird beim Schlussverfahren das Ferromangan kalt zugegeben, die Zeit zu dessen Verflüssigung nicht eingehalten oder war die Schlacke vor Zugabe nicht abgelassen, an sich vielleicht zufällig steif gewesen, so konnte eine gewisse Menge des Reductionsmittels in Stückform in die Pfanne und aus dieser in der Regel in die letzte Coquille gelangen, somit den letzten Block übermässig kohlenstoff- und manganreich gestalten. Dass Aehnliches beim Herdofenprocess vorgekommen wäre, ist nicht bekannt. Dass aber auch bei diesem die Möglichkeit des Auftretens ähnlicher Erscheinungen nicht ausgeschlossen ist, begründet der Umstand, dass beim Herd- wie beim Birnenfrischprocess das Schlussverfahren sich nach Zeit und Ort der Zuschlagseinfuhr, Dauer der Reaction und Abguss der Charge ganz ähnlich abwickelt.

Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und den Festigkeitseigenschaften des schmiedbaren Eisens. Jüptner[1]) geht bei der Berechnung der Zugfestigkeit von der Annahme aus, dass je 1 Atom des einen Bestandtheils des Eisens den gleichen Einfluss ausübe, als 1 Atom des andern, und dass demnach, wenn man nur den Einfluss des Kohlenstoff-, Silicium- und Mangangehalts berücksichtigt, 12 Th. Kohlenstoff gleichwerthig seien mit 28 Th. Silicium oder 54,8 Th. Mangan. Setzt man, der bequemeren Rechnung halber, statt 54,8 Th. Mangan 56 Th., so erhält man das Verhältniss

Kohlenstoff : Silicium : Mangan
= 3 : 7 : 14

Je 3 Proc. Kohlenstoff oder 7 Proc. Silicium oder 14 Proc. Mangan sollen die Zugfestigkeit des Eisens um 20 t auf 1 qc (200 k auf 1 qmm) erhöhen. Nimmt man für die Festigkeit des reinen Eisens einen bestimmten Werth an, welcher vorläufig mit A bezeichnet werden möge, und drückt man den Gehalt an Fremdkörpern in Tausendtheilen (statt in

1) Jüptner v. Jonstorff: Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und den physikalischen Eigenschaften von Eisen und Stahl. (Leipzig, A. Felix.)

Hunderttheilen) aus, so erhält man für die Berechnung der Festigkeit eines Eisens von bestimmter Zusammensetzung, ausgedrückt in Tonnen auf 1 qc, die Formel

$$\beta_z = A + \frac{2}{3} C + \frac{2}{7} Si + \frac{2}{14} Mn$$

Ein Eisen mit 0,54 Proc. Kohlenstoff, 0,308 Proc. Silicium, 0,417 Proc. Mangan würde demnach eine Festigkeit von

$$A + \frac{2}{3} . 5{,}40 + \frac{2}{7} . 3{,}08 + \frac{1}{7} . 4{,}17 \text{ t}$$

oder, wenn man A = 2,50 setzt, = 7,58 t besitzen. — Es wird ferner die allgemeine Gleichung aufgestellt:

$$q = B - f\,(C, Si, Mn),$$

worin B die Querschnittsverringerung des reinen Eisens darstellt, deren Maass aber, ebenso wie die Grösse A in der Festigkeitsformel, von der vorausgegangenen Bearbeitung abhängt. Bei Benutzung der auch für die Festigkeitsberechnung verwendeten Proben ergab sich für B als mittlerer Werth 60 Proc. und für die Verringerung von B durch je 0,3 Proc. Kohlenstoff oder 0,7 Proc. Silicium oder 1,4 Proc. Mangan (wiederum nach Maassgabe der Atomgewichte) 14 Proc. Für ein Eisen mit 0,542 Proc. Kohlenstoff, 0,260 Proc. Silicium, 0,281 Proc. Mangan würde demnach die aus der Rechnung sich ergebende Querschnittsverringerung sein:

$$q = 60 - 14 \left(\frac{0{,}542}{0{,}3} + \frac{0{,}260}{0{,}7} + \frac{0{,}281}{1{,}4}\right) = 26{,}7 \text{ Proc.}$$

In Wirklichkeit ergab sich in diesem Falle eine Querschnittsverringerung = 27,0 Proc.

Härten des Stahles. Von H. M. Howe und A. Sauveur (Oesterr. Bergh. 1896, 440) wurden Proben auf 970° erhitzt, dann langsam auf verschiedene zwischen den kritischen Temperaturen von 700 bis 580° gelegene Grade abgekühlt und dann rasch in kaltem Salzwasser abgeschreckt, um durch diese plötzliche Abkühlung die Zustände, welche sich bei bestimmten Temperaturen vorfinden, festzulegen. Die Autoren benützten Osmond's Bezeichnung „Martensite" für die harten Theilchen, welche den gehärteten Stahl zusammensetzen, und wählten die bekannten Bezeichnungen „Ferrite" und „Pearlyte" für die beiden Stoffe, welche hauptsächlich den ungehärteten Stahl bilden, von welchen ersteres anscheinend reines Eisen ist, letzteres hingegen eine innige Mischung dieser „Ferrite" (die oft in parallelen Adern auftritt) mit einem intensiv harten Eisencarbid, vermuthlich der Zusammensetzung Fe_3C entsprechend, „Cementite" genannt. (J. 1895, 185.) — Im ungehärteten Stahl bilden die Ferrite die Grundmasse, die Pearlyte die in derselben vertheilten porphyrartigen Körner. Zum Unterschiede der Ferrite, welche die Grundmasse bilden, von jenen, welche in den Pearlyten auftreten, nennen Howe-Sauveur die letzteren „segregirte Ferrite". Nach Osmond's Mittheilungen werden, wenn dem Stahle Gelegenheit geboten wird, ohne

äusseren Einfluss langsam abzukühlen, die beiden innerhalb der vorerwähnten Temperaturgrenzen gelegenen Abkühlungszustände mit Ar_2 die obere, und mit Ar_1 die untere Grenze bezeichnet. Ueber Ar_2 gehärtet besteht der Stahl gänzlich aus Martensiten, von welchen 68 Proc. in Ferrite übergehen, wenn die Temperatur zwischen Ar_2 und Ar_1 zu liegen kommt. Nun bleibt das Gefüge constant, bis die Temperatur weiter gegen Ar_1 sinkt, d. h. bis die verbliebenen etwa 30 Proc. Martensite verschwinden und endlich in 22 Proc. Pearlyte einschliessend bei 7 Proc. segregirte Ferrite und etwa 75 Proc. Ferrite als Zusammensetzung erscheinen. Obwohl es nach der Form der Abkühlungscurve zu erwarten wäre, ist dieser Wechsel kein augenblicklicher. Der Uebergang von Martensiten in segregirte Ferrite in Ar_2 breitet sich zögernd wenigstens auf 62° aus, während der Uebergang auf Ar_1, welcher scheinbar plötzlicher auftritt, mindestens 20° umfasst. — Osmond berichtete, dass der wohlbekannte Uebergang von Härtungskohlenstoff in die nichthärtende Modification Cementkohle, welcher bei langsamer Abkühlung stattfindet, in Ar_1 fällt. Der Uebergang von Martensiten in Ferrite bei Ar_2 wird nicht von einer Veränderung des Kohlenstoffes begleitet, wie dies durch Eggertz' Methode klargelegt wird. Die Umwandlung der ersten 30 Proc. Martensite in Ferrite (IX u. VI) in den oberen Grenzen von Ar_2 wird von einer auffallenden Aenderung des Materiales betreffs der Festigkeit oder Dehnbarkeit nicht begleitet. Geht man mit der Temperatur um etwa 46° gegen die untere Grenze von Ar_2 herunter, so wird die Umwandlung der Martensite in Ferrite zunehmen, was bei den höheren Stufen von Ar_2 nicht der Fall ist; auch tritt keine auffallende Modificationsveränderung des Kohlenstoffes, die durch die Eggertzprobe angezeigt werden würde, auf; die Dehnbarkeit bleibt nahezu constant, die Festigkeit sinkt auffallend um nahezu 30 Proc. Bei einer weiteren Temperaturabnahme von 26° an der Grenze zwischen Ar_2 und Ar_1 fällt die Festigkeit allmählich bei Abnahme der Härte, ohne dass das Gefüge des Materiales eine Aenderung erfährt und ohne wesentliche Veränderung der Dehnung und der Kohlenstoffmodification. Bei Ar_1, da die Martensite in Pearlyte übergegangen sind (III) und unter dieser Grenze fällt die Festigkeit ganz bedeutend und damit auch die Härte des Stahles, während die Dehnung rapid steigt und die Kohlenstoffmodificationen sich merklich ändern. Der Uebersichtlichkeit wegen seien die Resultate tabellarisch zusammengestellt (siehe S. 171).

Howe-Sauveur unterscheiden nun auf Grund ihrer Beobachtungen sechs Stufen. 1. Ueber Ar_2 findet keine merkliche Aenderung mehr statt. 2. Die oberen Partien von Ar_2 weisen eine bedeutende Umwandlung von Martensiten in Ferrite, doch keine sonstigen Aenderungen auf. — 3. Die unteren Partien von Ar_2 zeigen einen weiteren nennenswerthen Uebergang der Martensite in Ferrite bei grosser Einbusse an Festigkeit. — 4. An der Grenze zwischen Ar_2 und Ar_1 ist nur ein Rückgang der Festigkeit und Härte des Materiales zu verzeichnen. — 5. Ar_1. Die Umwandlung der Martensite in Pearlyte ist bedeutend, die Festigkeit nimmt merklich ab, die Härte angemessen, bei entsprechender Zunahme der Dehnung und

Abkühlungstemperatur		Wechsel der verschiedenen Eigenschaften				
Stellung in der Abkühlungscurve	In Graden Celsius	Festigkeitsabnahme auf den qmm in k	Zunahme der Dehnung in Procenten	Härteverlust	Gefügeänderung. Zunahme in Procenten Ferrite	Pearlyte
Anfang bis Mitte Ar_3	733 bis 698	—	— 0,75	0,0003	31,6	—
Ende Ar_2	698 „ 652	49	— 1,50	0,0027	32,2	—
Zwischen Ar_2 und Ar_1	652 „ 626	15	+ 3,25		3,7	—
Ar_1	626 „ 599	30	+ 7,50	0,0012	7,3	22,1
Unter Ar_1	599 „ 20	12	+ 12,75	0,0033	0,6	1,4

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Martensite	97 Martensite	86 Martensite	70 Martensite	31 Martensite	30 Martensite	4 Martensite	2 Martensite	—
—	3 Ferrite	14 Ferrite	30 Ferrite	69 Ferrite	69 Ferrite	79 Ferrite	76 Ferrite	77 Ferrite
—	—	—	—	—	1 Pearlyte	17 Pearlyte	22 Pearlyte	23 Pearlyte
Ueber Ar_2	Beginn Ar_2	Mitte Ar_2		Ar_2 bis Ar_1	Beginn Ar_2	Ende Ar_1		Unter Ar_1
—	714°	713°	698°	650°	620°	600°	599°	532°
—	Aenderung des Gefüges.				Gefüge bleibt nahezu constant.			
—	—	—	—	Uebergang von Härtungs- in Cementkohlenstoff				—
Keine Aenderung in Festigkeit und Dehnung.				—	—	—	—	—
			Keine auffallende Aenderung der Kohlenstoffmodification. Dehnung bleibt constant. Festigkeit fällt um nahezu 30 Proc. Härte nimmt ab.				Bedeutendes Fallen der Festigkeit und Härte des Stahles. Zunahme der Dehnung. Aenderung der Kohlenstoffmodication.	
				Festigkeit nimmt ab, ebenso Härte. Gefüge bleibt dasselbe, ebenso Dehnung und Kohlenstoffmodification.		Festigk. u. Härte im Abnehmen. Dehnung nimmt zu. Aenderung der Kohlenstoffmodification.		

auffallender Aenderung der Kohlenstoffmodification. — 6. Unter Ar_1 ist eine Aenderung des Gefüges nicht mehr zu beobachten, die Festigkeit nimmt bedeutend ab, die Dehnbarkeit im gleichen Maasse zu; die Härte geht zurück, die Aenderung der Kohlenstoffmodification ist auffallend. — Die Aenderungen des Gefüges scheinen sich mit den Verzögerungen, welche auftreten, jedoch nicht mit den Aenderungen der physikalischen Eigenschaften zu decken. Dies kann man daraus schliessen, weil die unbedeutende Gefügeänderung bei Ar_1 gewiss von einer merkbaren Festigkeitsabnahme und einer Aenderung der Kohlenstoffmodification begleitet ist, sowie auch von einer angemessenen Zunahme der Dehnung und Abnahme der Härte des Stahles; ferner auch daraus, dass die zweite Hälfte der Gefügeänderung in Ar_2 mit einem sehr bedeutenden Festigkeitsverlust zusammenhängt, während die erste Hälfte in Ar_2 keinen merklichen Wechsel der physikalischen Eigenschaften aufweist. Andererseits ist an der Grenze zwischen Ar_2 und Ar_1, wo keine Verzögerung noch Gefügeänderung nachweisbar, eine Festigkeitsabnahme zu bemerken und wächst dieselbe bis zum Ende der Gefügeänderung Ar_1, zugleich mit merklicher Zunahme der Dehnbarkeit, Abnahme der Härte und auffallendem Wechsel der Kohlenstoffmodification. Der Gegensatz zwischen dem geringen Verlust an Festigkeit der ersten Hälfte und dem grossen Verlust, welcher die zweite Hälfte von Ar_2, mit Rücksicht auf die Abnahme und Regelmässigkeit der später unter Ar_2 folgenden Festigkeitsverminderung, ohne Gefügeänderung begleitet und der Contrast zwischen der geringen Dehnbarkeitszunahme (7,5 Proc.) bei Vermehrung der Pearlyte in Ar_1, von 0 bis 22 Proc., sowie die Grösse und Regelmässigkeit der weiteren Zunahme unter Ar_1 und ihr späteres leidlich regelmässiges Anwachsen um 1 bis 2 Proc. unter die Grenze Ar_1, ist zu auffallend, um ignorirt werden zu können. — Die Thatsache, dass den Vorgängen in Ar_2, obgleich scheinbar von einer Aenderung der Kohlenstoffmodification nicht begleitet, ein sehr grosser Verlust der Dehnung folgte, lenkte zu der Annahme einer allotropischen Veränderung des Eisens selbst, als die Ursache der Verzögerung und der Festigkeitsabnahme. — Einerseits werden die Feinde der Allotropie (Homöotropisten) sagen: die Untersuchung des Gefüges genügt, um die Ursache der Verzögerungen, wie auch die der Dehnbarkeitsabnahme und einiger anderer physikalischen Veränderungen von Ar_2 zu erweisen, so dass die Allotropie hier vollkommen überflüssig wird. Die Allotropisten werden hingegen anführen, dass die Gefügeänderungen selbst und insbesondere ihr plötzliches Auftreten jeden Gegner der Allotropie überführen müssen. Könnte das Eisen in gleichem allotropischen oder, besser gesagt, molecularen Zustand verbleiben, so würde es nicht die Martensite abscheiden, oder es würde dies wenigstens nicht plötzlich von einer bestimmten Grenze weg, sondern allmählich geschehen. Wenn zwei Gase, welche sich bei hoher Temperatur dissociirten, abgekühlt werden, so binden sich ihre Molecüle nach und nach entsprechend der Temperatur und der Spannung, welche eben vorherrschen, ohne dass Verzögerungen auftreten müssen. Wenn aber, beim Frieren eines Be-

standtheiles einer Flüssigkeitsmischung, eine Zustandsänderung eintritt, dann kann man thatsächlich plötzliche Wärmeentwickelungen nachweisen, welche die Ursache von Verzögerungen sein mögen. Verzögerungen, eine Folge von Uebersättigung, werden durch die Zustandsänderung eines Bestandtheils verursacht, sei es die Umwandlung vom flüssigen in den festen Zustand oder von einer allotropischen Form in eine andere. — Die Verzögerungen in kohlenstoffarmen Eisensorten können durch allotropische Aenderungen erklärt werden. Dies ist dann die Zustandsänderung, welcher die Verzögerungen im kohlenstoffhaltigen Eisen zuzuschreiben sind und neben anderen Erscheinungen die Trennung der Ferrite von den Martensiten bei Ar_2 verursachen. Diese Abtrennung der Ferrite mag allerdings dazu beitragen, dass die Verzögerungen sowohl, wie auch die Veränderungen der physikalischen Eigenschaften kräftiger auftreten; die Hauptursache von Allem ist jedoch eine allotropische Aenderung des Eisens selbst. — Werden Sand- oder Stahlkörner o. dgl. in Glaserkitt o. dgl. mechanisch eingemengt, so wird diese Masse fester. Es mag dies mit der Plasticität der Masse zusammenhängen. Nimmt man Sägespäne oder hält die Masse überhaupt nicht hartnäckig an den Körnern fest, dann wird das Ganze lockerer. Wenn Körner von Martensiten und Pearlyten isolirt in einer Bindemasse von Ferriten vertheilt sind, so kann man nicht vermuthen, dass die Festigkeit des Bindemittels zunehmen soll. Dies auf den vorliegenden Fall angewendet, folgt, dass Proben von 650° oder darunter abgekühlt, aus einer Masse von Ferriten bestehen, in welchen porphyrartig Körner von Martensiten oder combinirt von Martensiten und Pearlyten, oder von Pearlyten allein vertheilt sind. Da man nun annehmen kann, dass diese mechanische Verbindung der Körner mit der Dehnbarkeit der Probe im innigsten Zusammenhange steht (wenn geringe Mengen der spröden Martensite, etwa 2 Proc. (II) enthalten, so kann doch die Dehnung auf die Hälfte des langsam abgekühlten Materiales gebracht werden), so lässt sich einsehen, wie bedeutend die Festigkeit erhöht zu werden vermag. — Ausgehend von der grossen Festigkeit der Proben, welche hauptsächlich Martensite allein, eine den Ferriten an Härte überlegene Substanz, enthalten, kann man sich überzeugen, dass sich beim Reissen einer Probe (V) der Bruch innerhalb der Ferrite ergeben wird. Wenn nun diese Ferrite reines Eisen wären und daher dem weichsten Eisen mit einer Festigkeit von etwa 40 k/qmm entsprechen, so sollte die Festigkeit dieser Probe nicht über 4 Proc. grösser sein, das ist 41,6 k auf den qmm, während thatsächlich das Material eine Festigkeit von 113 k auf den qmm aufweist. Stellte sich jedoch die Festigkeit der Ferrite wie in einer anderen Probe heraus, so sollte sich die Festigkeit von 51 k auf 1 qmm um 4 Proc., das ist auf 53,5 k erhöhen, während sich, wie früher erwähnt, 113 k ergaben. — Dies erklären Howe-Sauveur mit der Gegenwart der Martensite und dem Einflusse der Härtung im Allgemeinen, hauptsächlich mit Rücksicht auf die Thatsache, dass die Abschreckung auch in anderen Substanzen als Eisen unvergleichbare Festigkeiten zur Folge hat. Es erscheint daher, dass die Ferrite die dreifache Festigkeit von

weichem Flusseisen und zweimal so hohe Festigkeit wie jene des Stahles, wenn er langsam abgekühlt wird, aufweisen. Auch scheinen diese Ferrite geringere Dehnbarkeit zu besitzen, als andere Formen der Ferrite. Mikroskopisch ist allerdings kein Unterschied zwischen den Ferriten, welche so verschiedene Festigkeiten ergaben, nachweisbar. — Eine andere Probe (VI) zeigte, dass beim Zerreissen die Bruchlinie den festen Martensiten ausweichend, den lockeren Ferriten folgt; es sollte sich eine Festigkeit von 80 k ergeben, während sich eine solche von 160 k auf 1 qmm zeigte. Dies lässt sich zweifach erklären. Die Ferrite, statt kohlenstofffrei zu sein, wie vorausgesetzt werden dürfte, werden etwas Kohlenstoff führen, dessen Betrag von den umgebenden Theilchen abhängig ist. Der Kohlenstoff wird zwischen den Ferriten und anderen Beimengungen (Martensiten und Pearlyten) vertheilt sein, entsprechend dem Gleichgewichtszustande der Gesammtkohlenstoffmenge, der Temperatur, Pressung und so fort. — Osmond's Ansichten folgend, können hier zwei allotropische oder moleculare Varietäten von Ferriten angenommen werden; eine harte, spröde (β), bei hohen Temperaturen beständige Varietät, welche bei plötzlicher Abkühlung mehr oder weniger erhalten bleibt und bei langsamer Abkühlung nach und nach in die weiche, minder feste (α) Varietät übergeht, ein Wechsel, der durch Anwesenheit von Kohlenstoff verzögert wird, welchem die Verzögerung von Ar_2 und die Ausscheidung von Ferriten an diesem Punkte zugeschrieben werden können. Gegen die früheren Ausführungen mag geltend gemacht werden, dass die scheinbar geringe Festigkeit der Ferrite zwischen 698° (VI) und 620° (IV) von einer Umwandlung der Kohlenstoffmodification nicht begleitet ist, doch wechselte die Kohlenstoffmenge in den Ferriten. Diese Betrachtung führt zu der Annahme, dass diese nach und nach aufeinander folgenden Verzögerungen und die sie begleitenden Phänomene in erster Linie durch Aenderungen der Natur des Eisens selbst verursacht werden, welche daher auch die wesentlichen Urheber der Kohlenstoffmodification der Festigkeit, Härte u. s. w. sind.

Vanadinstahl. Nach K. Hélouis (Soc. encourag. Juni 1896) wird durch Zusatz von 0,5 bis 1 Proc. Vanadin die Bruchfestigkeit von Stahl wesentlich erhöht, die Dehnung vermindert.

Drahtglühtopf von W. Frese (D. R. P. Nr. 86 445); — Kistenglühofen von H. Tümmler (D. R. P. Nr. 85 865); — Vorrichtung zum Ergreifen von Platten, welche mit Blei zu überziehen sind, nach H. F. Taylor (D. R. P. Nr. 83 945).

Wärmeleitungsvermögen von Metallen. L. Holborn und W. Wien (Z. Ingen. 1895, 45) stellen die bisherigen Bestimmungen zusammen. Factor k gibt an, dass durch eine Platte von 1 cm Dicke des Metalles bei 1° Temperaturunterschied für je 1 qc eine Wärmemenge hindurchgeht, welche k Gramm Wasser um 1° erwärmt. Da die Abweichungen der Resultate der besten Beobachter die Beobachtungsfehler weit übersteigen und auch von denselben Beobachtern bei verschiedener Beschaffenheit des Materials grosse Unterschiede in der

Wärmeleitung gefunden sind, so kann man den Schluss ziehen, dass auch geringe Unterschiede in der Reinheit und physikalischen Behandlung der Metalle schon erhebliche Verschiedenheiten im Wärmeleitungsvermögen bedingen werden. Es werden dann die Mittelwerthe aus den Zahlen der verschiedenen Beobachter angegeben. Dabei sind die Werthe aus den Versuchen fortgelassen, wo die Beobachter selbst Verunreinigungen angaben und sich gleichzeitig erhebliche Abweichungen von den Ergebnissen anderer Beobachter feststellen lassen. Die beobachteten Werthe für Eisen beziehen sich auf verschiedenen Gehalt an fremden Beimischungen, da jeder Beobachter eine andere Eisensorte benutzte und diese Zahlen eigentlich nicht vergleichbar sind. Um aber auch hier eine Durchschnittszahl zu gewinnen, ist der Mittelwerth ohne Rücksicht auf die Eisensorte gebildet. Hiernach ist im Mittel

für Kupfer	k = 0,918
„ Eisen	k = 0,156
„ Stahl	k = 0,062 bis 0,111
„ Zink	k = 0,292
„ Zinn	k = 0,150
„ Blei	k = 0,079

Wärmeleitungsvermögen von Stahl und Eisen untersuchte W. Beglinger (Verh. Gewerbfl. 1896, 33); er gelangt zu folgenden Schlüssen: 1. Die Resultate zeigen mit Evidenz, dass den verschiedenen Eisensorten ganz verschiedene Wärmeleitungsvermögen zukommen. Es ist daher von allergrösster Wichtigkeit, das k [1]) für jede Sorte zu kennen; Annahmen zum Voraus dürfen nur als rohe Ueberschlagswerthe angesehen werden. — 2. Stahl und Schmiedeisen ergaben für k ein viel gleichmässigeres Verhalten als Gusseisen; wahrscheinlich haben andere physikalische Eigenschaften ähnliche Erscheinungen aufzuweisen. — 3. Es ist nicht bestätigt worden, dass das Härten das Leitungsvermögen des Stahles auf fast die Hälfte reducire, im Allgemeinen darf allerdings behauptet werden, dass die Härte bei übrigens gleichen Umständen das Material etwas schlechter leitend macht, jedoch lange nicht in so bedeutendem Maasse, als bisher angenommen wurde. — 4. Die Verschiedenheit der Bearbeitung durch Schmieden und Walzen hat nur in einem Falle, beim Schmiedeisen, erhebliche Diffrenzen für k ergeben, nie bei Stahl. Das Giessen scheint viel grössere und kleinere Unregelmässigkeiten zu bedingen. — 5. Die Resultate offenbaren weder für $\varrho . c$ noch für k und a bestimmte Gesetze. In den gewonnenen Resultaten schwankt x innerhalb $0{,}153^3$ und $0{,}093^2$; die Extreme sind hier wahrscheinlich noch nicht erreicht, da verschiedene Specialitäten von Eisen und Stahl nicht vertreten waren, wie Schweissstahl, schmiedbarer Guss, Weissstrahl, Ferromangan u. dgl. Schmiedeisen und Stahl

1) k = Coëfficient der inneren Wärmeleitungsfähigkeit, ϱ = die Dichte, c = die spec. Wärme, x = Leitungsvermögen in der Secunde = $\frac{k}{60}$.

als Gruppe des schmiedbaren Eisens einerseits, und Gusseisen andererseits wiesen dieselben Extreme auf; das Schmiedeisen hatte meistens grösseres k als die Flussstahlsorten. Auch im Gusseisen scheint die Härte ein etwas kleineres k zu bedingen.

Herstellung von Eisenlegirungen. Nach F. Schotte (D. R. P. Nr. 86 149) haben Versuche ergeben, dass eine gute Legirung des Eisens mit anderen Metallen, insbesondere mit Mangan, Aluminium, Nickel, Chrom, Wolfram erzielt wird, wenn diese Metalle im metallischen oder auch ganz oder theilweise im oxydischen Zustande mit dem aus gepulverter Kohle oder Koks und Kalkbrei bestehenden Kohlungsmittel des Pat. 74 819 innig gemischt und dann in der a. a. O. beschriebenen Weise dem Eisen zugesetzt werden.

Stickstoff im Stahl sollte nach F. W. Harbord u. T. Twynam (Am. Man. 59, 585) bei Beurtheilung des Stahles berücksichtigt werden. Bessemerstahl-Schienen, während des Gebrauchs gebrochen, hatten folgende Zusammensetzung:

	I	II
Kohlenstoff	0,458	0,462
Silicium	0,196	0,112
Schwefel	0,055	0,088
Phosphor	0,099	0,078
Mangan	1,480	0,450
Arsenik	—	0,036
Stickstoff	0,027	0,017

Normale Schienen:

Kohlenstoff	0,377	0,360	0,354	0,335	0,376
Silicium	0,046	0,024	0,028	0,026	0,004
Schwefel	0,052	0,038	0,047	0,050	0,055
Phosphor	0,061	0,030	0,030	0,049	0,049
Mangan	0,367	1,150	1,128	0,500	0,990
Arsenik	0,033	0,012	0,009	0,016	0,016
Stickstoff	0,017	0,011	0,007	0,012	0,015

Siemens-Martinstahl, mangelhafte Radreifen (I, II) und Achsen (III, IV), sowie normale Achsen (V):

	I	II	III	IV	V
Kohlenstoff	0,297	0,302	0,183	0,258	0,220
Silicium	0,057	0,056	0,034	0,028	0,036
Schwefel	0,102	0,102	0,074	0,053	0,026
Phosphor	0,054	0,055	0,049	0,045	0,029
Mangan	0,875	0,900	0,950	0,750	0,550
Arsenik	0,027	0,029	0,035	0,027	0,007
Stickstoff	0,021	0,023	0,019	0,019	0,011

Tiegelstahl:

Kohlenstoff	1,050	1,000	1,120
Silicium	0,034	0,066	0,093
Schwefel	0,038	0,030	0,027
Phosphor	0,053	0,042	0,029
Mangan	0,468	0,618	0,550
Arsenik	0,009	0,014	0,012
Stickstoff	0,007	0,009	0,007

Basischer Bessemer-Stahl, drei Hitzen, nach 3 Minuten Nachblasen (I), nach beendetem Blasen II, nach Ferromanganzusatz (III):

	I	II	III
Kohlenstoff	0,017	0,017	0,100
Silicium	Spur	Spur	Spur
Schwefel	0,080	0,047	0,048
Phosphor	0,760	0,040	0,050
Mangan	0,080	0,120	0,450
Stickstoff	0,009	0,011	0,017

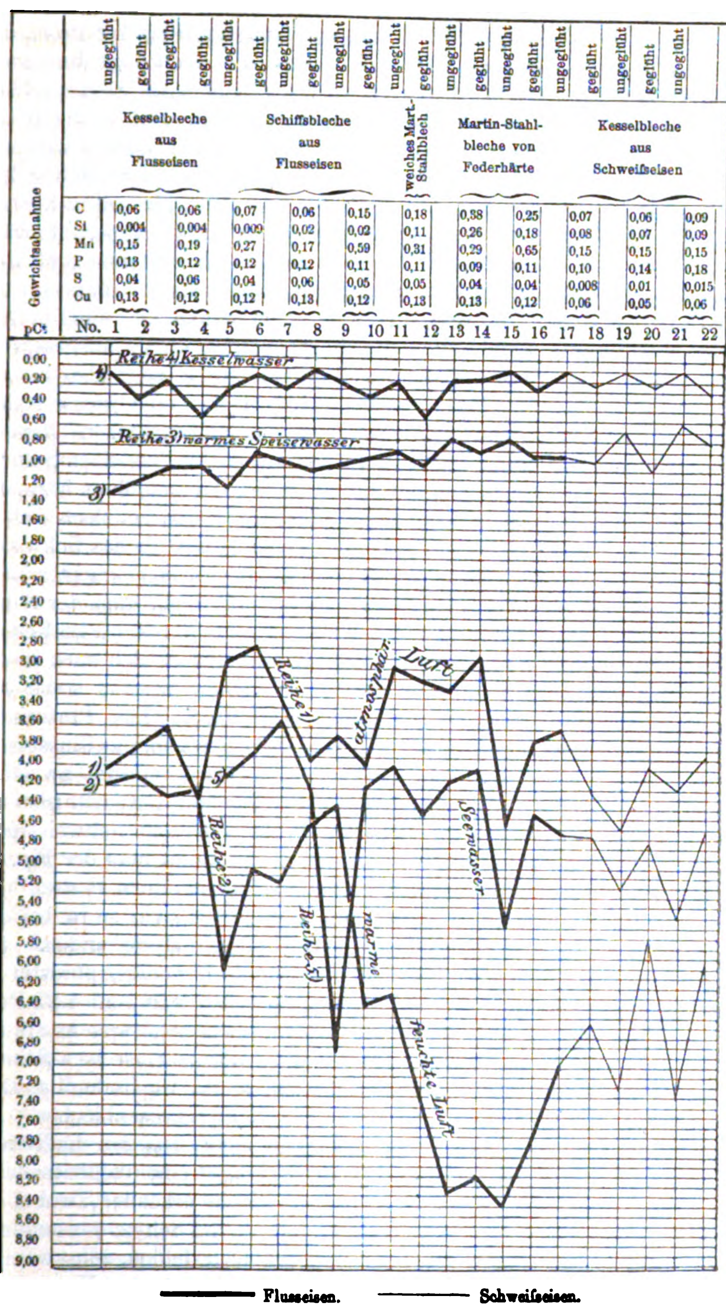
	I	II	III
Kohlenstoff	0,025	0,032	0,110
Silicium	Spur	Spur	Spur
Schwefel	0,120	0,063	0,060
Phosphor	0,880	0,060	0,075
Mangan	0,100	0,150	0,420
Stickstoff	0.010	0,011	0,012

	I	II	III
Kohlenstoff	0,032	0,037	0,010
Silicium	Spur	Spur	Spur
Schwefel	0,109	0,057	0,057
Phosphor	0,780	0,052	0,070
Mangan	0,120	0.130	0,375
Stickstoff	0,010	0,017	0,017

Verrostungsversuche mit Eisen- und Stahlblechen, welche vor 15 Jahren ausgeführt wurden, theilt H. Otto (Z. Ingen. 1896, 1088) mit. Die Beschaffenheit der Kessel- und Schiffsbleche wurde so gewählt, dass sie den damals geltenden Lieferbedingungen der Kaiserlich Deutschen Marine, des Englischen Lloyds, Germanischen Lloyds u. s. w. entsprachen. Alle Bleche, denen die Probestücke entnommen waren, wurden sowohl in mehrfachen Proben auf ihre Festigkeit als auch bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung auf das genaueste untersucht. Die Reihe 1 wurde auf dem Dach eines Fabrikgebäudes aufgehängt, welches so sichtbar lag, dass eine stete Beaufsichtigung leicht möglich war. Auf einer wagerechten Ebene waren feste Holzgestelle angebracht, an denen die Verrostungsproben in vernickelten Stahlzangen an einem Nickeldraht hingen. Die Zangen griffen mit gehärteten Spitzen in leichte Körnerschläge ein, welche an dem einen Längsende jeder Platte in der Mitte, 20 mm vom Rande entfernt, angebracht waren. Von den mit Nickeldraht fest zusammengezogenen Zangenschenkeln führten auseinandergehende Nickeldrähte auf jeder Seite nach dem Boden hinunter, wo sie mit Zinknägeln befestigt waren. Ausserdem waren die Zangen noch durch Löcher in den Schenkeln auf zwei Längsdrähte gezogen. Die Probestücke waren in den ersten 1289 Tagen oder rd. $3^1/_2$ Jahren 722 Tage trockenem Wetter und 567 Tage feuchtem oder vollständigem Regenwetter ausgesetzt. Die Versuche begannen im October 1882, und im Mai 1886 wurden die Stücke herabgenommen, besichtigt, gewogen u. s. w.; im August 1887 wurden sie wieder aufgehängt und im März 1894

endlich endgültig abgenommen. Die Reihe 2 wurde in warmer feuchter Luft über dem Rauchkanal einer grösseren Kesselanlage in einem gemauerten Behälter aufgehängt. Die Platten waren 20 mm von dem einen Ende in der Mitte durchbohrt und auf eine Glasröhre gesteckt, die mittels eines hindurchgehenden Eisenstabes wagerecht gelagert war; sie waren durch mit Nickeldraht befestigte Glasstäbchen von einander getrennt. Durch ein Rohr wurde Dampf eingeblasen; dabei wurde durch die Einführungsöffnung Luft mit angesogen, welche als warme feuchte Luft durch ein Rohr in den Rauchkanal abging. — Die Reihe 3 war auf Glasröhren, wie eben beschrieben, in einem eisernen Gestell innerhalb eines Vorwärmers aufgehängt, dessen Wasser 70 bis 75° hatte. Reihe 4 war in einem im Betriebe befindlichen Dampfkessel aufgehängt. Jede einzelne Platte wurde in einem gusseisernen Rahmen durch kleine, mittels Schrauben angedrückte Glasstäbchen gehalten. Die Rahmen waren an einem Rohr befestigt, welches an Flacheisen hing. Die Reihe 5 war in einem Steingutgefäss untergebracht, so dass die Platten mit den Längsseiten auf zwei Glasröhren standen und durch links und rechts angebrachte Glasröhren gegen Umfallen gesichert waren. Alle Proben wurden nach der Abnahme wiederum sorgfältig gemessen und gewogen, um das Endergebniss zu erlangen. Da die Proben dem Verrosten nicht zu gleicher Zeit ausgesetzt worden waren, sondern jede erst, nachdem die betreffende Aufhängung fertiggestellt war, so wurden die Ergebnisse aus der Verrostungsdauer vom October 1882 bis Mai 1886 auf 1000 Tage Verrostungszeit umgerechnet und daraus das Kurvenbild Fig. 29 erhalten. Aus der Betrachtung dieses Bildes ergibt sich zunächst, dass der Unterschied in der Abrostung zwischen den Proben der ungeglühten und der ausgeglühten Bleche bei den Reihen 1, 2 und 5 im allgemeinen auffallender und grösser ist als bei den Reihen 3 und 4. Sodann ist der Unterschied des Abrostens der einzelnen Qualitäten am grössten bei der Reihe 2, bei welcher die Probestücke der Einwirkung warmer feuchter Luft ausgesetzt waren; überhaupt hat hier die bei weitem grösste Abrostung stattgefunden. Es folgt in der Höhe der Abrostung die Reihe 5, hierauf die Reihe 1 und dann mit ersichtlich weniger Abrostung die Reihen 3 und 4. In warmer feuchter Luft ist also die Abrostung am grössten und im Wasser eines im Betriebe befindlichen Kessels am geringsten. Unterzieht man nun jede einzelne Reihe für sich der Betrachtung, mit Reihe 4: Abrostung im Kesselwasser, beginnend, so muss man sagen, dass hier der Unterschied im Abrosten der einzelnen Materialien unbedeutend ist; denn er schwankt zwischen fast gar keiner Abrostung des ungeglühten Federstahlbleches und 0,50 Proc. Abrostung des ausgeglühten weichen Stahlbleches. Das ausgeglühte Flusseisen-Kesselblech war bis 0,44 Proc. abgerostet, das Flusseisen-Schiffsblech nur bis 0,25 Proc. und das Schweisseisenblech bis 0,23 Proc. Ein nennenswerther Unterschied ist zwischen diesen Materialien bei der Abrostung im Wasser eines im Betriebe befindlichen Kessels mithin nicht vorhanden. In Reihe 3: Abrostung im warmen Speisewasser, hat das Schweisseisenblech ebenfalls

Fig. 29.



Flusseisen. Schweißeisen.

einen Vorsprung gegen das Flusseisenblech; denn das Flusseisen-Kesselblech rostet bis 1,22 Proc., das Flusseisen-Schiffsblech bis 1,2 Proc., das Schweisseisenblech dagegen nur bis 1,05 Proc. ab. Jedoch ist der Unterschied auch hier so gering, dass man von fast gleichem Abrosten sprechen kann. Bei Reihe 1: Abrostung in atmosphärischer Luft, fangen die Unterschiede an, grösser zu werden. Am wenigsten hat das weichste Flusseisen-Schiffsblech im ungeglühten und auch im ausgeglühten Zustande verloren, nämlich nur 2,80 bis 2,93 Proc., das Flusseisen-Kesselblech bis 4,4 Proc. und das Schweisseisenblech bis 4,6 Proc. Erwägt man jedoch, dass das andere Flusseisen-Schiffsblech zwischen 3,45 und 3,95 Proc. abrostete, so wird man auch hier sagen können, dass ein besonders bemerkbarer Unterschied nicht zu erkennen ist. — Die Abrostung der Reihe 5, welche die dem künstlichen Seewasser ausgesetzten Proben enthält, ist zwar grösser als die der Reihe 1, zeigt aber bis auf die eine Probe des ungeglühten harten Schiffsbleches eine grosse Aehnlichkeit mit dieser. Von den Flusseisen-Kesselblechstücken standen keine mehr zur Verfügung, weshalb die Kurve mit dem Flusseisen-Schiffsblech anfängt. Sieht man von der Probe Nr. 9 — ungeglühtes härtestes Schiffsblech — ab, so muss man sagen, dass das Flusseisenblech sich so ziemlich am besten verhalten hat, und sicher besser als das Schweisseisenblech. — Bei der Reihe 2: Abrostung in warmer feuchter Luft, treten die grössten Unterschiede auf. Es ist auffallend, dass der federharte Stahl hier am meisten abrostet, während seine Abrostung im Kesselwasser und im Speisewasser höchst gering war und er sich auch in der atmosphärischen Luft fast am widerstandsfähigsten zeigte; seine Abrostung schwankte zwischen 7,91 und 8,43 Proc. Das Flusseisen-Kesselblech rostete nur zwischen 4,17 und 4,31 Proc. ab, das Flusseisen-Schiffsblech zwischen 4,35 und 6,45, das Schweisseisenblech zwischen 5,65 und 7,30. In der Abrostung in warmer feuchter Luft tritt also der erste bemerkbare Unterschied zwischen Flusseisen und Schweisseisen auf, und zwar zu Ungunsten des letzteren. Entnimmt man der Fig. 29 zunächst nur die Ergebnisse des Abrostens der ungeglühten Platten und sodann auch diejenigen der ausgeglühten Platten für sich, so ist bei den ungeglühten Blechen in der Reihe 4 kein Unterschied vorhanden. Die Reihe 3 dagegen zeigt, dass das Schweisseisenblech weniger abrostet als das Flusseisenblech, wobei der Unterschied zwischen 0,56 und 1,22 Proc. bleibt. Die Reihe 1 ergibt höheres Abrosten des Schweisseisens als des Flusseisens, die Reihe 5 ebenso bis auf das härteste Flusseisen-Schiffsblech, welches eine ungewöhnliche Abrostung zeigt. Die Reihe 2 endlich zeigt ganz bestimmt höheres Abrosten des Schweisseisenbleches. Im ausgeglühten Zustande zeigt die erste Reihe 4 mehr, dagegen die Reihe 3 weniger Unterschied als vorher. Die Reihe 1 lässt einen bedeutenderen Unterschied in der Abrostung der einzelnen Bleche erkennen, wobei das eine Flusseisenblech etwas mehr verloren hat als das Schweisseisenblech. Reihe 5, in der leider die weicheren Flusseisenbleche fehlen, zeigt weniger Unterschied; Reihe 2 weist auch hier wieder den grössten Unterschied

auf, wobei das Schweisseisenblech mehr Abrostung ergeben hat als das Flusseisenblech mit Ausnahme des härtesten Schiffsbleches. — Als man die Ergebnisse der besprochenen Verrostungsreihen erhalten hatte, entschloss man sich im August 1887, die beiden atmosphärischer Luft und warmer feuchter Luft ausgesetzt gewesenen Reihen noch einmal wieder unter gleichen Bedingungen aufzuhängen; erst im März 1894 nahm man die Proben wieder ab. Die Abrostung war natürlich weiter vorgeschritten, gab auch ein etwas verändertes Bild, war jedoch im grossen und ganzen der früheren ähnlich. Die Abrostung in warmer feuchter Luft war bei dem einen federharten Stahl am grössten, nämlich 23,7 Proc. im ungeglühten und 24,1 Proc. im ausgeglühten Zustand; dieses Material besitzt zugleich den grössten Mangangehalt, nämlich 0,65 Proc. Das härteste Flusseisen-Schiffsblech, welches 0,59 Proc. Mangan hat, zeigte als ausgeglühtes Blech die demnächst grösste Verrostung, nämlich 19 Proc., dagegen im ungeglühten Zustand nur 15 Proc. Aber auch der andere federharte Stahl mit nur 0,29 Proc. Mangan ist der Verrostung im ungeglühten Zustand beinahe so weit wie der erste erlegen, nämlich mit 21,3 Proc.; ihm etwas überlegen zeigt sich das härteste Flusseisen-Kesselblech im ungeglühten Zustand, welches noch weniger Mangangehalt hat, nämlich 0,19 Proc. Hiernach erscheint es doch zweifelhaft, ob der Mangangehalt wirklich die führende Rolle spielt. Auch hinsichtlich der Abrostung in der atmosphärischen Luft scheint sich das Gleiche zu bestätigen, denn das eine Schweisseisenblech mit 0,15 Proc. Mangangehalt zeigt im ungeglühten Zustande 18 Proc. Abrostung und überragt damit alle anderen Bleche, selbst die mit dem höchsten Mangangehalt, bei weitem. Mit dem Kohlenstoffgehalt ist es ebenso, denn die Abrostung des kohlenstoffreichsten Stahles ist in warmer feuchter Luft nicht grösser als die des härtesten ungeglühten Flusseisen-Kesselbleches mit geringem Kohlenstoffgehalt, und die Schweisseisenbleche kommen jenen ziemlich nahe. Auch hinsichtlich des Siliciumgehaltes verhalten sich die Proben ähnlich; es kann also nicht mit Sicherheit gesagt werden, welchem Stoff die führende Rolle zuzuschreiben ist. — Betrachtet man die Abrostung der Bleche im ungeglühten und im geglühten Zustand für sich, so erkennt man, dass im ersten Falle die Abrostung in warmer feuchter Luft, wenn man von dem weicheren Flusseisen und dem härtesten Flusseisen-Schiffsblech absieht, keinen grossen Unterschied zeigt; das Flusseisen-Schiffsblech und das Schweisseisenblech verhalten sich hier fast gleich. Die Abrostung in der atmosphärischen Luft zeigt bei diesen Blechen aber ein anderes Bild. Das eine Schweisseisenblech steht allen anderen Blechen mit seiner Abrostung von über 18 Proc. weit voran, und auch die anderen beiden Schweisseisenbleche überholen die Flusseisen-Schiffs- und -Kesselbleche merklich, was in der That beachtenswerth erscheint. Bei den ausgeglühten Blechen ist dies ebenso. Die Schweisseisenbleche sind weder in warmer feuchter Luft weniger abgerostet als die Flusseisen-Schiffs- und -Kesselbleche, noch in der atmosphärischen Luft. — Die Herstellung des Flusseisens hat sich seit der Zeit, als die Versuche ins Leben traten,

so schnell und so auffallend vervollkommnet, wie es kaum bei einem anderen hüttenmännischen Verfahren der Fall gewesen ist. Die Bleche aus dem heutigen basischen Siemens-Martin-Flusseisen haben eine so hohe Güte erlangt, dass man das Material, welches vor 15 Jahren erzeugt wurde, kaum noch mit dem heutigen vergleichen kann. Dieser Umstand ist bei den Schlüssen, welche man heute aus den vorgelegten Versuchen ziehen kann, zu berücksichtigen. Aber auch das Schweisseisenblech ist in dem genannten Zeitraum ein anderes und weit besseres geworden. Dass bei heute in Gang gesetzten Verrostungsversuchen bedeutend andere Ergebnisse erhalten würden, ist nicht anzunehmen; jedenfalls aber wäre es falsch, aus Einzelerscheinungen allgemein gültige Schlüsse ziehen zu wollen.

Mangan, Nickel, Kobalt.

Mangantitrationen hat W. S. Thomas (J. Am. Soc. 17, 5, 341) nach verschiedenen Methoden ausgeführt. Er findet, dass vorläufig die Volhard'sche die beste ist; besonders die von Low vorgeschlagene Methode ergäbe Differenzen von 5 Proc.

Zur maassanalytischen Bestimmung des Mangans verwenden J. Reddrop und H. Ramage (Proc. Chem. Soc. 1895, 33) das Schneider'sche Verfahren, nehmen aber statt Wismuthsuperoxyd wismuthsaures Natrium, hergestellt durch Zusammenschmelzen von Natronhydrat, basischem Wismuthnitrat und Natriumsuperoxyd und Auslaugen der Schmelze mit Wasser.

Für Beurtheilung von Manganerzen empfiehlt F. Büttgenbach (Oesterr. Bergh. 1896, 65) die gleichzeitige Ausführung zweier Schmelzproben (vgl. J. 1895, 137). Die eine ist mit stark basischer, die andere mit möglichst saurer Schlacke anzustellen. Bei der ersten geht das reducirbare Mangan in den Eisenkönig, bei der zweiten dagegen alles Mangan als MnO an Kieselsäure gebunden, in die Schlacken über. Bei hochmanganhaltigen Erzen ist nicht einmal ein Kalkzuschlag nöthig; die gebildete Schlacke ist ein recht leichtflüssiges Mangansilicat.

Angenommen wird:

Man arbeite auf einen Erzmöller hin, dessen Gehalt durch vorhergehende Analyse wie nachstehend festgestellt ist:

	In Hundert:
1. Glühverlust (H_2O-CO_2 u. s. w.)	20
2. Rückstände nach Behandlung mit Salzsäure (SiO_2-Al_2O_3 u. s. w.)	15
3. Eisen (Metall)	40
4. Mangan „	10

Man nehme zur Probe I	10 g Erz,
füge dazu (zur Erzielung einer möglichst basischen Schlacke) 40 Proc., d. i.	4 g Kalkstein
Gesammtgewicht:	14 g

Dieses muss nach der Schmelzung ergeben:

An Schlacke: Alle Rückstände + ...	15 Proc. =	1,5 g
den CaO des Kalksteinzuschlages von	40 „ =	2,0 g
Zusammen:		3,5 g
Gewicht des Eisenkönigs, an Fe	40 Proc. =	4 g
da die Mn-Oxyde reducirt sind, an Mn	10 „ =	1 g
Zusammen:		5 g

Stimmt das gefundene Gewicht mit der aus den Analysenresultaten gefundenen Berechnung, so ist alles Mn in das Eisen übergegangen.

Das Resultat der Probe II hat zu ergeben bei einem Zuschlage an Kalkstein zur Erzielung recht sauerer Schlacke, es sei 20 Proc. = 10 CaO:

An Rückständen (SiO_2-Al_2O_3 u. s. w.)	1,5 g
An CaO des Zuschlages	1,0 g
Dazu, weil alles Mn verschlackt, an Mn-Oxydule (als Silicate) . .	1,3 g
Zusammen:	3,8 g
Eisenkönig (manganfrei) . . . . 40 Proc. =	4 g

Vergleicht man nun beide Resultate, so muss für den Fall, dass im ersten Schmelzsatze alles Mangan der Erze reducirt worden ist, dieses sich als Mangan in dem erzielten Eisenkönig als Uebergewicht zum berechneten Eisen finden. Dagegen muss in dem Versuche II alles Mangan sich als Manganoxydul in der erzielten Schlacke als Mehrgewicht der unlöslichen Erden und des CaO des Kalksteinzuschlages finden. Daher auch im obigen Beispiele statt:

SiO_2 + Al_2O_3 u. s. w.	2,50 =	1,50 g
und CaO des Zuschlages von 2 g		1,00 g
noch an MnO (Mn 10 Proc.)		1,30 g
sich zusammen also:		3,80 g

vorfinden sollen.

Man kann stets darauf rechnen, dass bei höchst sauer gehaltener Schlacke alles Mangan in diese übergeht. Das Mehrgewicht an MnO in der sauren Schlacke muss dem gefundenen Mehrgewicht (als Mn berechnet) des Eisenkönigs aus dem Versuche bei höchst basischer Schlacke entsprechen. Also im obigen Fall 1 g Mangan entsprechend 1,3 g MnO. Ist das der Fall, so sind die Manganverbindungen in den Erzen derart, dass sie sich im Hochofenbetriebe bei hoch-basischem Schlackenbett ganz reduciren lassen und in das Roheisen übergehen werden. Ist das nicht der Fall, d. h. stimmen die Gewichte der Zunahme des Eisenkönigs zur Berechnung, im Versuche I, als Mangan nicht mit der diesem Gewichte als MnO umgerechneten Zunahme des Schlackengewichtes (SiO_2 Al_2O_3 CaO) überein, so darf angenommen werden, dass ein Theil der Manganverbindungen der Erze, sich auch im Hochofenbetriebe, bei noch so basischer Schlacke, nicht reducirt. — Es bedarf bei Anwendung beider Versuche nicht einmal einer vorherigen Feststellung des Mangangehaltes in den Erzen durch die Analyse, da der einfache Vergleich der erzielten Schmelzresultate über den reductiblen Theil der Manganverbindungen sicheren Aufschluss gibt, welcher durch die Bestimmung des gesammten Mangangehaltes in den Erzen nicht aufgedeckt wird. Die sorgfältige Aus-

führung der beiden Proben zugleich hat also eine grosse praktische Bedeutung und besonders für Werke, in welchen Ferromangan erzeugt wird.

Mangansilicium, $SiMn_2$, erhielt Vigoureux (C. r. 121, 771) durch Erhitzen von Silicium mit Mangan, oder Glühen eines Gemisches von Kohle, Kieselsäure und Manganoxyd im elektrischen Ofen.

Nickel-Lagerstätten bei Riddles in Oregon bespricht W. L. Austin (Z. Geolog. 1896, 203). Das Erz, Genthit genannt, enthält:

Nickeloxydul	12	bis	29 Proc.
Thonerde und Eisenoxyd	1,3	„	2,5 „
Kieselsäure	40	„	63 „
Magnesia	13	„	21 „
Glühverlust	6	„	8 „

Nickeleisenlegirungen. M. Rudeloff (Verh. Gewerbfl. 1896, 66) berichtet über Untersuchungen eines Sonderausschusses des Vereins für Gewerbfleiss. Die Analysen zeigten, dass der Zusatz von Nickel beim Umschmelzen von Eisen den Gehalt des letzteren an fremden Bestandtheilen nicht nennenswerth beeinflusst, dass aber die im Nickel enthaltenen fremden Bestandtheile nach dem Umschmelzen zum grössten Theil auch in der Nickeleisenlegirung sich vorfinden. Der Ausdehnungscoëffizient der untersuchten Stäbe nahm mit wachsendem Nickelgehalt bis zu etwa 16 Proc. Nickel beständig ab, war dagegen bei der Legirung mit 98 Proc. Nickel grösser als bei annähernd reinem Eisen. Die Festigkeit wächst anfänglich annähernd proportional mit der Zunahme des Nickelgehaltes bis zu etwa 10 Proc.; hierauf nimmt bei Vermehrung des Nickelgehaltes bis zu 30 Proc. die Festigkeit stark ab. Durch höheren Nickelgehalt erleiden die Spannungen an der Proportionalitätsgrenze und Streckgrenze noch eine geringe Abnahme, dagegen liegt die Bruchspannung bei 60 Proc. Nickelzusatz wieder höher als bei 30 Proc. und nimmt dann nochmals in geringem Maasse ab. Die Bruchdehnung geht anfänglich mit wachsendem Nickelgehalt stark zurück, ist bei 16 Proc. Nickelgehalt fast gleich Null, steigt dann allmählich wieder, erreicht bei 60 Proc. Nickel den höchsten Werth und nimmt dann mit wachsendem Nickelgehalt abermals ab. Die Erhöhungen der Spannungen durch den Nickelzusatz ist am grössten für die Proportionalitätsgrenze; sie beträgt bei 8 Proc. Nickelgehalt 280 Proc., gegen 203 Proc. für die Streckgrenze und nur 73 Proc. für die Bruchspannung. Bei etwa 0,5 Proc. Nickel war das Material blasig, von 1 bis 3 Proc. dicht; darüber hinaus ging das bisher feinschuppige Gefüge in körnig-krystallinisches und schliesslich in nadelförmig-krystallinisches über. Eine Ausnahme bildeten die Blöcke mit 60 Proc. Nickel, welche wieder feinschuppiges Gefüge zeigten. Die Druckfestigkeit nimmt mit steigendem Nickelgehalt bis zu 16 Proc. zu und die Formänderungsfähigkeit unter Druck ab; beide ändern sich fast proportional mit dem Nickelgehalt. Bei weiterer Vermehrung des letzteren geht die Festigkeit zunächst wieder schnell zurück, erreicht schon bei Gegenwart von 30 Proc. Nickel den Werth für das reine Eisen

wieder und nimmt dann noch weiter langsam ab, sodass die Festigkeit bei 94 Proc. Nickelgehalt nur noch 50 Proc. von der des reinen Eisens beträgt. Die Formänderungsfähigkeit unter Druck nimmt zwischen 16 und 30 Proc. Nickelgehalt wieder zu, fällt dann bis 60 Proc. nochmals etwas und erreicht schliesslich bei dem 98proc. Nickel wieder etwa den gleichen Werth wie bei der 30proc. Legirung. Beim Stauchen nimmt die Formänderungsfähigkeit mit wachsendem Nickelgehalt bis zu 16 Proc. ab, erreicht bei Gegenwart von 30 Proc. Nickel annähernd den gleichen Werth wie bei dem ohne Nickelzusatz gegossenen Material, ist bei 60 Proc. Nickelgehalt wieder etwas geringer und schliesslich bei der 98proc. Nickellegirung etwa so gross wie bei der 30proc.

Nickellegirungen. Schmied- und Walzversuche von Rudeloff und H. Wedding (Verh. Gewerbfl. 1896, 254) ergaben, dass die Legirungen mit 0,5 bis 16 Proc. Nickel meist gut schmiedbar, sowie auch ziemlich gut walzbar waren; bei höherem Nickelgehalt wurden die Proben rissig.

Nickelstahl hat nach H. Campbell (Oesterr. Bergh. 1896, 272) grössere Reissfestigkeit und Elasticität als schmiedbarer Stahl.

Nickelstahl. Nach Schrey (Glasers Ann. 1896 Nr. 453) eignet sich Nickelstahl wegen Festigkeit, Härte, Zähigkeit u. s. w. zu Schiffswellen und anderen Achsen, zu Kessel- und anderen Blechen (Krupp's Nickelstahlbleche zeigen Bruchgrenzen von 62 k/qmm, hochprocentige Nickellegirungen für Schiffsbekleidungen (welche die Magnetnadel nicht ablenken und nicht rosten, während nickelärmere ersteres thun und leichter rosten), zu Propellern, Draht zu Torpedoschutznetzen, Dynamomaschinen, Geschützen, Gewehrläufen, Wagenkuppelungen, Getriebe- und Steuerungstheilen, Fahrradtheilen, Werkzeugen und endlich zu Gegenständen, bei welchen Zähigkeit und Härte von ausschlaggebender Bedeutung sind.

Nickelstahl empfiehlt Wiggin (Berghzg. 1896, 221) zur Herstellung von Dampfkesseln, Panzerplatten u. dgl.

Nickelgewinnung in Amerika bespricht G. Kroupa (Oesterr. Bergh. 1896, 469) nach Rothwell's Mineral Industry. Die „Sudbury"-Erze (Ontario, Canada) sind nickel- und kupferhaltige Magnetkiese (Pyrrhotin), welche im Mittel 3 Proc. Nickel und etwas über 3 Proc. Kupfer halten. Die Verarbeitung dieser Erze geschieht nach den in der angezogenen Quelle enthaltenen Angaben von Titus Ulke nach folgendem Schema: (siehe S. 186).

Zum Aufbau der Rösthaufen wird zunächst ein 22,5 cm dickes Röstbett aus Scheitholz hergestellt. Auf das Röstbett wird je nach der Höhe des Haufens 1,5 bis 4,5 m hoch grobes Erz gestürzt, worauf eine Lage von kleinerem Erzkorn folgt. Schliesslich wird der Rösthaufen auf allen freien Seiten mit einer etwa 15 cm dicken Decke aus Schlichen versehen. Zur Errichtung eines Rösthaufens sind je nach seiner Grösse 600 bis 3000 t Erze nothwendig. Die Brenndauer der Rösthaufen hängt in erster Linie vom Schwefelgehalte ab und schwankt zwischen 6 bis

I. Rösten in Haufen.

Materialien	Process	Producte
1. Erz (Gries) in Röst-haufen.	1. Ein grosser Theil des Schwefels wird zu schwefliger Säure oxydirt.	1. Die entweichenden Gase.
2. Brennholz (Scheit-holz).	2. Ein grosser Theil des Eisens wird zu Eisen-oxydul und Eisen-oxyd oxydirt.	2. Zum Theil entschwe-feltes Erz.
II. Rohsteinschmelzen.		
1. Geröstete Erze von der ersten Manipu-lation.	1. Die Gangart (zumeist Quarz) verbindet sich mit dem Oxyde des Eisens zu Schlacke.	1. Schlacke, die nur in dem Falle, wenn sie reicher an Nickel ist, durch Schmelzen zu-rückgegeben wird.
2. Nickelhält. Schlacke von der zweiten und dritten Manipulation.	2. Der vorhandene Schwefel geht in Ver-bindung mit den vor-handenen Metallen über.	2. Ein aus den Schwefel-verbindungen des Kupfers, Nickels und Eisens bestehender Stein, welcher zur nächsten Manipula-tion geht.
III. Bessemern des Rohsteines auf Concentrationsstein.		
1. Der Rohstein von der vorhergehenden Ma-nipulation.	1. Ein Theil des Schwe-fels und fast das ganze vorhandene Eisen werden oxydirt.	1. Schlacke, die nur dann repetirt wird, wenn sie viel Nickel hält.
2. Quarz. 3. Gebläseluft (gepresst durch den geschmol-zenen Stein).	2. Kieselsäure (des Quarzes) verbindet sich mit dem Oxyde des Eisens.	2. Concentrationsstein, welcher sehr wenig Eisen hält und reich an Kupfer ist.

20 Wochen, wobei der Schwefelrückhalt etwa 7 Proc. beträgt. Während des Röstens wird das Eisen grösstentheils zu Eisenoxydul oxydirt und das Gefüge des das Ganggestein bildenden Diorits vollständig aufgelockert. Wie aus dem Schema zu ersehen ist, werden die gerösteten Erze dem Rohsteinschmelzen unterworfen. Hierzu wird gewöhnlich der Herreshoff'sche Wassermantelofen verwendet, welcher einen ovalen Querschnitt besitzt, dessen grosse Achse 1,98 m und die kleine Achse 0,98 m gross ist. Der Wassermantelofen ist, wie gewöhnlich, aus Kesselblechen hergestellt und besitzt bis zum Gichtboden eine Höhe von 2,75 m. Die Breite des Wasserraumes beträgt 5 cm. Der Ofen ist mit einem gekühlten fahrbaren Vorherd versehen, welcher mit feuerfesten Steinen ausgefüttert ist. Die Durchsetzmenge eines Ofens beträgt für 24 Stunden 125 t, wobei eine Steinmenge von 15 t entsteht. Von den zwei beständig im Betriebe stehenden Schachtöfen wird der Stein in konische Töpfe abgestochen, in welchen er bis zum Erkalten stehen ge-

lassen wird. Ueber die Schlackenrinne des Vorherdes fliesst die Schlacke ununterbrochen in ein in die Hüttensohle eingelassenes Gerinne ab, wo durch einen Wasserstrahl unter grossem Drucke die Granulation, sowie das Wegschaffen der Schlacke stattfindet. Der Schmelzprocess soll sehr ökonomisch sein, da in dem Erze die nothwendigen Schlackenbildner vorhanden sind und deshalb die Kosten der Zuschläge erspart werden. Zum Schmelzen sind ungefähr 15 Proc. Connellsville-Koks nothwendig und entspricht 1 Th. Koks rund 0,9 Rohstein. Im grossen Durchschnitte hat der Nickelrohstein folgende Zusammensetzung: Kupfer 20 Proc., Nickel 18 bis 23 Proc., Eisen 25 bis 35 Proc., Schwefel 20 bis 30 Proc. Der Nickelhalt wechselt in ziemlich weiten Grenzen, weil man bemüht ist, denselben dem Wunsche der Käufer anzupassen. Einige derselben verlangen einen höheren Kupferhalt und einen niederen Nickelhalt, während wieder andere gerade das Gegentheil wünschen. Durch Klauben der Erze hat man es in der Hand, einen Stein bis mit 52 Proc. Nickel zu erzeugen. — Der Kieselsäurehalt lässt sich durch Gattiren der Erze auf 25 bis 35 Proc. bringen. Die Alkalien und alkalischen Erden des Ganggesteins (Diorit) ersetzen bei der Schlackenbildung das Eisenoxydul, was auf die Beschaffenheit der Schlacke von günstigem Einfluss ist. Da die Koks in Canada verhältnissmässig theuer sind, so würde ein Versuch mit dem „reinen Kiesschmelzprocess“ sehr nahe liegen, wenn nicht die Wahrscheinlichkeit eines grösseren Nickelverlustes durch die leichtere Oxydation desselben Bedenken erregen würde. — Auf den Werken der Canadian Copper Company in Sudbury wird der Nickel-Rohstein concentrirt bez. raffinirt. Diese Arbeit wird in Birnen ausgeführt. Es sind zu diesem Zwecke drei Birnen aufgestellt, von welchen die eine im Betriebe steht, während die zweite mit frischem Futter versehen wird und die dritte für eine neue Hitze fertig vorbereitet steht. Der Rohstein wird umgeschmolzen und in diesem Zustande ähnlich wie beim Kupfer in die Birne geleitet. In der so eingerichteten Bessemeranlage werden in 24 Stunden ungefähr 25 t Rohstein verarbeitet, wobei beiläufig 15 t Concentrationsstein fällt. Durch das Verblasen in den Birnen wird fast das ganze Eisen des Rohsteines verschlackt und der Schwefelhalt bis auf 15 bis 5 Proc. herabgesetzt. Das Kupfer wird in dem Spurstein auf 45 Proc. und Nickel auf 40 Proc. angereichert. Zur Beurtheilung des Processes und zur Ermittelung der Dauer des Blasens gibt es kein äusseres Mittel, so dass die Qualität der Arbeit nur von der Leitung des Processes abhängig ist. Dass man in Sudbury bereits Erfahrung erlangt hat, geht daraus hervor, dass die beim Verblasen eines 20proc. Steines auf 40proc. Spurstein fallenden Schlacken nur ungefähr 3,5 Proc. Nickel und 2 Proc. Kupfer halten. Diese Schlacken werden der Schachtofenarbeit zurückgegeben. Um den Transport des Concentrationssteines zu erleichtern, wird er aus der Birne in Platten von 1 qm Fläche und einer Dicke von 7,5 cm gegossen; das Gewicht einer solchen Platte beträgt 675 k. Der durch Bessemern erzeugte Concentrationsstein hat im Mittel folgende Zusammensetzung: Kupfer 43,36 Proc., Nickel 39,96 Proc.,

Eisen 0,3 Proc., Schwefel 13,76 Proc., Silber 7 Unzen (0,024 Proc.) und Gold 0,1 bis 0,5 Unzen (0,00034 bis 0,0017 Proc.) pro t. — Die weitere Verarbeitung des Concentrationssteines in den Vereinigten Staaten richtet sich insbesondere darnach, ob eine Kupfernickellegirung oder aber Nickeloxyd und metallisches Nickel verlangt werden. Für den ersteren Zweck wird der Concentrationsstein zunächst behufs Entschwefelung geröstet und dann entweder mit Holzkohle oder mit reducirenden Gasen direct auf genannte Legirung reducirt. Letztere wird raffinirt und hält 50 Proc. Kupfer, 49 Proc. Nickel und kleine Mengen von Silicium, Eisen und Kohlenstoff. Diese Legirung wird im Handel mit „50—50" bezeichnet und findet zum grossen Theile zur Darstellung des Neusilbers ihre Verwendung. Sie hat einen niederen Schmelzpunkt, und ihre Verwendung bietet insofern einen ökonomischen Vortheil, als zur Darstellung des Neusilbers nur noch ein Zinkzusatz nothwendig ist. — Handelt es sich jedoch darum, den Concentrationsstein auf Nickeloxyd oder metallisches Nickel zu verarbeiten, so wird zur Trennung des darin enthaltenen Kupfers der „Orford"-Process benützt. Die Trennung der im Concentrationssteine zum grössten Theile als Halbschwefelmetalle vorhandenen Metalle geschieht nach folgendem Schema:

I. Concentrations-Schmelzen.

Materialien	Reactionen	Producte
1. Concentrationsstein. 2. Rohes Glaubersalz. 3. Koks.	1. Natriumsulfat wird zu Natriumsulfid reducirt. 2. Ein Theil des Kupfers und des Eisens verbindet sich mit dem Schwefelnatrium.	1. Sog. „Köpfe" (tops), welche den oberen Theil der Schmelze bildend, aus einem stark kupfer- und eisenhaltigen Stein bestehen; sie gehen zur II. Arbeit. 2. „Bottoms" oder Böden, welche aus einem stark nickelhaltigen Stein bestehen; und zur III. Arbeit wandern.
II. Verschmelzen der Köpfe.		
1. Verwitterte „Köpfe" von der I. und III. Arbeit. 2. Concentrationsstein. 3. Koks.	Das in den Köpfen gebildete Aetznatron entzieht dem Concentrationsstein einen Theil seines Schwefels und liefert Schwefelnatrium, welches wie bei der I. Arbeit mit einem Theil des Kupfers und des Eisens die Entstehung der Köpfe verursacht.	1. „Köpfe" wie bei der I. Arbeit. 2. „Böden" wie bei der I. Arbeit.

III. Verschmelzen der Böden.

Materialien	Reactionen	Producte
1. Böden von der I. und II. Arbeit. 2. Rohes Glaubersalz. 3. Koks.	1. Natriumsulfat wird zu Natriumsulfid reducirt. 2. Der weitaus grösste Theil des Kupfers u. des Eisens wird durch das Schwefelnatrium in Schwefelverbindungen überführt.	1. „Köpfe, welche zur II. Arbeit gelangen. 2. Stark nickelhaltige Sulfide, welche zur nächsten Arbeit wandern.

IV. Entfernung des Eisens.

Materialien	Reactionen	Producte
1. Sulfide von der vorhergehenden Arbeit. 2. Sand. 3. Brennstoff.	1. Der grösste Theil des Eisens und etwas von Nickel wird oxydirt. 2. Die Kieselsäure verbindet sich mit den Oxyden. 3. Das Nickel hält seinen Schwefel zurück.	1. Eine grösstentheils aus Eisensilicat bestehende Schlacke, welche bei kleinem Nickelhalte über die Halde gestürzt wird. 2. Nickelsulfid, welches der nächsten und letzten Arbeit übergeben wird.

V. Entschwefelung.

Materialien	Reactionen	Producte
1. Schwefelnickel von der vorhergehenden Arbeit. 2. Kleine Mengen von Salpeter. 3. Brennstoff. 4. Kleiner Salzzuschlag.	1. Schwefel und Nickel werden gänzlich oxydirt. 2. Die kleinen Mengen Kalk (von anhaftendem Kalksulfid an Schwefelnickel) werden in $CaCl_2$ überführt. Vom letzteren wird das Nickeloxyd durch Waschen befreit.	1. Entweichende Gase. 2. Nickeloxyd, welches entweder zur Nickelstahlfabrikation verwendet oder aber auf Reinmetall reducirt wird.

Das Schmelzen des Concentrationssteines und der Böden mit rohem Glaubersalz geschieht in Schachtöfen. Der Zuschlag des Natriumsulfats muss so geregelt werden, dass das meiste Kupfer und Eisen in Sulfide überführt wird. Letztere Schwefelverbindungen bilden mit der im Schachtofen ebenfalls entstandenen Soda eine leichtflüssige Schmelze, welche sich von dem schwereren Schwefelnickel leicht trennt, indem sie die sog. „Köpfe“ bildet, während das Schwefelnickel sich in den „Böden“ (bottoms) ansammelt. Die Trennung der Schwefelverbindungen im geschmolzenen Zustande erfolgt nach dem spec. Gewichte, wodurch eine Anreicherung der Steine herbeigeführt wird. Die von den Böden abgetrennten Köpfe werden dem Einflusse der Atmosphäre ausgesetzt, wobei in denselben durch den Verwitterungsprocess Aetznatron entsteht.

Diese Köpfe werden dann wieder mit Concentrationsstein umgeschmolzen, wobei das Aetznatron einen Theil des im Stein enthaltenen Schwefels aufnimmt und mit dem vorhandenen Kupfer und Eisen Schwefelverbindungen entstehen lässt, die sich in Folge ihres kleineren spec. Gewichtes in dem oberen Theile der Schmelze ansammeln, während das Nickel in halbmetallischem Zustande zum Boden fällt. Die so entstandenen „Böden" werden dann nach dem Schema weiter behandelt, wobei man schliesslich reines Schwefelnickel erhält, welches durch Röstung in Nickeloxyd überführt wird. — Die „Canadian Copper Company" erzeugt jetzt in ihrer in der Nähe von Cleveland (Ohio) gelegenen Raffiniranstalt ein dichtes Nickel, welches durch unmittelbares reducirendes Schmelzen des Oxydes erhalten wird. Auf der World's Columbian Exposition in Chicago war ein in den Cleveland's Werken erzeugtes 2025 k schweres Gussstück ausgestellt, dessen Zusammensetzung wie folgt angegeben war: Nickel 98,78 Proc., Eisen 0,301 Proc., Schwefel 0,068 Proc., Kupfer 0,76 Proc., Silicium 0,19 Proc., Kohlenstoff und Zinn wurde nicht vorgefunden. — Nach Ulke wurden i. J. 1893 an Nickel 2 912 561 Pfund im Werthe von 799 729 Dollars und i. J. 1894 4 223 115 Pfund im Werthe von 818 869 Dollars erzeugt. Hiervon waren 10 bis 15 Proc. als metallisches Nickel und das Uebrige entweder Oxyd oder verschiedene Salze.

Bessemern von Nickelstein. Edwards (Eng. Min. 2. Mai 1896) beschreibt das Verarbeiten von Nickelstein auf der Nickelhütte im Sudburydistrict in den Jahren 1891 bis 1894. Die Hütte hat zwei Schmelzöfen und die Birnen sind von der Manhès'schen Construction. Die leichtschmelzbaren Magnetkiese enthalten nach dem Rösten im Durchschnitte 2,4 Proc. Nickel und 1,2 Proc. Kupfer. Die Schlacke vom Schmelzofen, die hauptsächlich aus Eisensilicat besteht, enthält 0,1 Proc. Ni, während der Stein aus 10 bis 15 Proc. Ni, 5 bis 7,5 Proc. Cu und 65 bis 75 Proc. FeS besteht. Derselbe fliesst direct aus dem Schmelzofen in die Birne mit 12 Düsen. Neu ausgefüttert fasst sie 1,5 t, dagegen bei schon ausgefressenem Futter 3 t. (Berghzg. 1896, 382.) — In ökonomischer Beziehung ist das Futter der Birne insofern wichtig, als es die zur Bildung einer aus Eisensilicat bestehenden Schlacke nöthige Kieselsäure liefern muss, und besteht aus einem Gemenge von Thon und Quarz. Der geschmolzene Stein wird im Herde des Schmelzofens angesammelt und fliesst beim Abstechen durch eine mit Thon ausgefütterte eiserne Rinne in die Birne. Zuerst bläst man Wind mit einer Pressung von 0,35 Atm. Es entsteht dann an der Oeffnung der Birne ein prächtiges Funkensprühen, ohne von einer Flamme oder von Rauch von einiger Bedeutung begleitet zu sein. Dieses Funkensprühen ist am Anfange am heftigsten, weit heftiger als später bei einer Pressung von 0,5 Atm. Dasselbe dauert gewöhnlich 5 bis 10 Minuten, kann aber länger dauern, wenn das Schwefeleisen mehr als 70 Proc. der Beschickung beträgt. Ferner steigt die Intensität des Sprühens mit der Höhe der Anfangstemperatur und dem Gewichte der Beschickung.

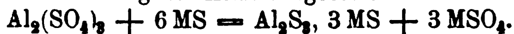
Dasselbe kann so lebhaft werden, dass die Pressung zuweilen bis auf 0,25 Atm. herabgedrückt werden muss. Auch kann man die Düsen höher stellen, damit der zu überwindende Widerstand geringer wird. Die besten Resultate wurden erzielt, wenn der Stein 75 cm über den Düsen stand, in einzelnen Fällen mussten die Düsen aber so hoch gestellt werden, dass die Höhe des darüberstehenden Steines nur 50 cm betrug. Um die in Bewegung befindlichen Massen zu beruhigen, wurde auch kalter Stein der Masse zugesetzt, und man ist bis zu 30 Proc. des Gewichtes der Beschickung gegangen, welche Menge von der sich entwickelnden Hitze geschmolzen wurde. — Im zweiten Stadium des Processes erscheinen weisser Rauch und Flamme. Die Pressung wird bis auf 0,5 Atm. erhöht und die Düsen werden so tief wie möglich in den Stein hineingestellt. Die Temperatur des Postens beginnt nun schnell zu steigen, und ein Theil des Schwefels scheint als SO_3 zu entweichen, während, wenn die Temperatur ihr Maximum erreicht hat oder nur noch wenig steigt, die Menge der SO_3 abzunehmen oder ganz zu verschwinden scheint. SO_2 entweicht natürlich die ganze Zeit hindurch in reicheren Mengen. Die Flamme ist zuerst roth, aber bei steigender Temperatur wird sie blau oder grün, je nach der Temperatur und der Grösse des Postens. So lange die Flamme roth ist oder einen rothen Saum hat und so lange noch weisser Rauch mit der Flamme gemischt ist, befindet sich noch eine beträchtliche Menge nicht oxydirtes Eisen in der Birne; da aber beide Erscheinungen aufhören, wenn der Process erst bis zur Hälfte beendet ist, so geben sie zur Beurtheilung desselben keinen Anhalt. Bei fortschreitendem Processe vermindert sich der Rauch und hört schliesslich ganz auf, während die Flamme eine durchscheinend blaue oder grüne Farbe annimmt, die bis zu Ende bleibt. Dieses Ende schliesst man nun hauptsächlich aus merkbarer Abnahme der Temperatur nicht allein der Flamme, sondern auch der Theilchen, die aus der Birne herausgeworfen werden, und aus dem Erscheinen dieser Theilchen, welche allmählich immer kälter werden und zuletzt als Schalen von Handgrösse erscheinen. Die Düsen werden alsdann über die Oberfläche des Steines gehoben und das Gebläse abgestellt. Man lässt einige Minuten hindurch Stein und Schlacke sich trennen, kippt dann den Converter um und giesst Schlacke und Stein in besondere gusseiserne Töpfe derart, dass der Stein möglichst frei von Schlacke ist. Der angereicherte Stein enthält nun in der Regel wenig Schwefeleisen, zuweilen weniger als 2 Proc. Die Schlacke ist ein Eisensilicat, das seine Kieselsäure aus dem Futter der Birne genommen hat. Das Futter hält 5 bis 7 Beschickungen aus, bevor es erneuert zu werden braucht, und es genügt dann, frischen Quarz und Thon einzustampfen, ohne das alte Futter zu entfernen, da eine hinreichend innige Verbindung zwischen altem Futter und neuer Masse durch das Einstampfen erzielt wird. Es oxydirt sich nur eine ganz unbedeutende Menge Nickel und der Gehalt von Kupfer und Nickel in der Schlacke rührt von eingeschlossenen Steintheilchen her. — Die Produkte vom Bessemern haben nun Zusammensetzung: a) Stein: 63,8 bis 64,9 Proc.

Schwefelnickel, 32,1 bis 33,8 Proc. Schwefelkupfer, 1,3 bis 3,8 Proc. Schwefeleisen. b) Schlacke: 66,6 bis 67,1 Proc. FeO, 27,9 bis 28,5 Proc. SiO_2, 0,8 bis 1,1 Proc. Cu, 1,6 bis 1,9 Proc. Ni, 0,4 bis 0,5 Proc. Schwefel. Während Nickel fast gar nicht verschlackt wird, verschlackt sich etwa vorhandenes Kobalt vollständig, so dass man durch diesen Process ein bequemes Mittel hat, beide Metalle zu trennen. Zink, Antimon und besonders Arsen werden vollständig verflüchtigt. Wismuth, Silber und Gold sammeln sich im Steine an. Bei Verarbeitung eines Haufens sehr kupferreichen Erzes, das ungefähr 8 Proc. Kupfer und 1,5 Proc. Nickel enthielt, wurde in der Birne eine Legirung erzielt, die 76 Proc. Kupfer und 15 Proc. Nickel enthielt. Ein anderer, von dem ersten etwas abweichender Haufen Erz gab eine Legirung mit 68 Proc. Kupfer und 28 Proc. Nickel. Verschiedene mit Sorgfalt angestellte Versuche mit ähnlichem Materiale berechtigen zu der Hoffnung, dass man bei entsprechenden Aenderungen ohne Schwierigkeit Legirungen herstellen kann, welche zur Hälfte aus Nickel und zur Hälfte aus Kupfer bestehen, oder solche mit 2 Th. Nickel und 1 Th. Kupfer. Die Hauptänderung würde darin bestehen, dass man die Birne grösser macht, so dass sie einen Posten von 5 t fasst. Man erhält dann eine grössere Menge Wärme und dadurch die für die Nickellegirung erforderliche Temperatur. — Sämmtliche Schlacke wird beim Erzschmelzen im Schachtofen zugeschlagen und es muss daher dahin gestrebt werden, so wenig als möglich Schlacke zu erzeugen. Man sollte nun meinen, dass dieses am besten durch ein basisches oder wenigstens neutrales Futter der Birne erreicht würde. Es haben aber dahin schlagende Versuche kein günstiges Resultat geliefert, und es liegt wohl der Hauptgrund des Misslingens darin, dass der Process zu sehr verlangsamt wird; denn z. B. ein normaler Posten, bei welchem bei gewöhnlichem quarzigen Futter das Verblasen 50 Minuten dauerte, konnte bei einem Kalkfutter erst in 1,5 Stunden fertiggestellt werden. Durch solche Verzögerung wird die Leistungsfähigkeit der Bessemeranlage fast auf die Hälfte herabgedrückt, während die laufenden Kosten für Arbeitslöhne und für Dampf dieselben bleiben.

Atomgewicht des Kobalts bestimmten W. Hempel und H. Thiele (Z. anorg. 11, 73) zu 58,765 (O = 15,96).

Aluminium.

Zur Herstellung von Doppelsulfiden des Aluminiums für die Elektrolyse wird nach D. A. Peniakoff (D. R. P. Nr. 86 523) ein Gemisch von Thonerdesulfat mit einem Schwefelmetall (Alkali- und Erdalkalisulfiden, Zinksulfid oder Mangansulfid) oder dessen Polysulfid der Einwirkung der Hitze ausgesetzt:



$$Al_2(SO_4)_3 + 6\,MS = Al_2S_3, 3\,MS + 3\,MSO_4.$$

Diese Reaction wird durch die Gegenwart von einer Schwefeldampfatmosphäre bedeutend befördert und das während der Reaction sich

bildende Sulfat wird durch die Schwefeldämpfe in die ursprüngliche Sulfidverbindung übergeführt, so dass man grössere Mengen Thonerdesulfat mit verhältnissmässig kleinen Mengen von Metallsulfiden bearbeiten kann:



$$Al_2(SO_4)_3 + 3\,MS + 6\,S = Al_2S_3,\ 3\,MS + 6\,SO_2.$$

Bei der Durchführung dieses Verfahrens hat sich gezeigt, dass die anzuwendenden Metallsulfide sich durch leicht sulfirbare Verbindungen (wie es z. B. Carbonate und Sulfate sind) ersetzen lassen und dass, statt Gemischen von Thonerdesulfat mit Alkalisulfat, man die entsprechenden Doppelsalze (Alaune) anwenden kann. Entsprechend dem Thonerdesulfat verhalten sich Magnesiumsulfat und Chromsulfat (-alaun), so dass man bei Behandlung von Gemischen derselben Aluminiumchromdoppelsulfid oder Aluminiummagnesiumdoppelsulfid erhält. — Die sorgfältig entwässerten Salze werden innig gemischt, wobei manchmal von Nutzen ist, die Masse in Kugeln oder Briketts mittels der gewöhnlichen Klebemittel (z. B. Theer) zu formen. Das so vorbereitete Material wird in einem geeigneten Raum, in dem man von Zeit zu Zeit Schwefel hineinführt, erhitzt. — Für die Electrolyse ist ein leicht schmelzbares Product nothwendig, welches man dadurch erhält, dass man die Materialien den Moleculargewichten $Al_2(SO_4)_3 + 3\,MS$ entsprechend anwendet. Ist dagegen ein schwer schmelzbares Product erwünscht, so wird von dem Sulfid bedeutend weniger (etwa den Moleculargewichten $Al_2(SO_4)_3 + 2\,MS$ oder gar $Al_2(SO_4)_3 + MS$ entsprechend) genommen.

Zur Darstellung von Schwefelaluminium verwendet D. A. Peniakoff (D. R. P. Nr. 87898) entspr. Pat. 79781 (J. 1895, 203) statt Aluminiumsulfat andere Aluminiumsalze. Wendet man z. B. wasserfreies Thonerdeorthophosphat an, so verläuft die Reaction entsprechend der Gleichung

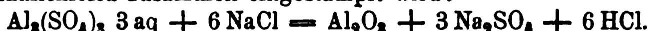


$$2\,AlPO_4 + 4\,CS_2 = Al_2S_3 + P_2S_5 + 4\,CO_2.$$

Bei Anwendung von Salzen mit metallischen Säuren, wie z. B. Chromaten, Manganaten u. s. w., erhält man ein Schwefeldoppelsalz von Aluminium und dem die Säure bildenden Metall, z. B. Aluminium-Chromdoppelsulfuret, Aluminium-Mangandoppelsulfuret u. s. w. Schliesslich kann man die Aluminiumsalze, z. B. die Sulfate, Chromate, Phosphate u. s. w., noch mit anderen Metallsalzen mischen und sie mit Schwefel, Schwefelkohlenstoff oder Oxy-Schwefelkohlenstoff behandeln, um direct Verbindungen des Schwefelaluminiums mit anderen Schwefelmetallen zu erhalten.

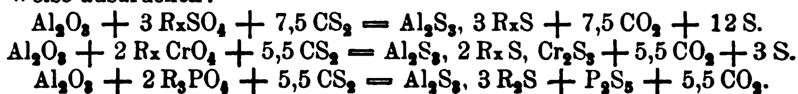
Die Herstellung von Doppelsulfiden des Aluminiums geschieht nach D. A. Peniakoff (D. R. P. Nr. 88840) durch Behandlung von wasserfreier Thonerde mit Schwefelkohlenstoffdämpfen oder Schwefeloxykohlenstoff bei Gegenwart von sauerstoffreichen Salzen (z. B. Sulfaten, Phosphaten, Chromaten, Manganaten u. s. w.) eines entsprechenden Metalls. Man stellt zunächst eine innige Mischung von Thonerde mit dem zur Bildung der Doppelverbindungen bestimmten Metallsalz her, wobei sowohl die Thonerde wie das Metallsalz gut ge-

trocknet sein müssen. Eine sehr innige Mischung der betreffenden Materialien kann man erhalten, indem wasserhaltiges Thonerdesulfat mit Alkalichlorid zusammen eingestampft wird:



$$Al_2(SO_4)_3\ 3\,aq + 6\,NaCl = Al_2O_3 + 3\,Na_2SO_4 + 6\,HCl.$$

Statt der Haloidsalze kann man dabei auch andere Salze mit flüchtigen Säuren (z. B. Nitrate, Acetate u. s. w.) verwenden. Der verbleibende Rückstand oder das künstliche Gemisch von Thonerde mit dem Sauerstoffsalz wird entweder direct oder nachdem es, mit oder ohne Anwendung irgend welches Bindemittels, zu Briketts geformt worden ist, in Retorten gebracht und, je nach der Natur des die Mischung bildenden Salzes, einer höheren oder weniger hohen Temperatur ausgesetzt. Die Retorten müssen luftdicht geschlossen werden können und mit einer Tubulatur zur Einführung der sulfurirend wirkenden Dämpfe oder deren Gemische, sowie mit einer zweiten, genügend weiten Tubulatur versehen sein, zur Ableitung der während der Reaction sich bildenden Dämpfe und Gase (Kohlensäure, Schwefel, Schwefelphosphit). Die im Retortenraum stattfindenden Reactionen lassen sich in folgender Weise ausdrücken:



$$Al_2O_3 + 3\,R_xSO_4 + 7{,}5\,CS_2 = Al_2S_3,\ 3\,R_xS + 7{,}5\,CO_2 + 12\,S.$$
$$Al_2O_3 + 2\,R_xCrO_4 + 5{,}5\,CS_2 = Al_2S_3,\ 2\,R_xS,\ Cr_2S_3 + 5{,}5\,CO_2 + 3\,S.$$
$$Al_2O_3 + 2\,R_3PO_4 + 5{,}5\,CS_2 = Al_2S_3,\ 3\,R_2S + P_2S_5 + 5{,}5\,CO_2.$$

Je nachdem man die erhaltenen Doppelsulfide leichter oder schwerer schmelzbar haben will, wird mehr oder weniger vom Sauerstoffsalz genommen. Die auf diesem Wege erhaltenen Doppelsulfide können in bekannter Weise (durch chemische Reduction oder Electrolyse) in metallisches Aluminium oder dessen Legirungen übergeführt werden.

Nimmt man nach dem ferneren Pat. Nr. 89 143 ein Aluminiumhalogensalz entweder als einfaches oder als Doppelsalz, wie z. B. Fluor-, Chlor- und andere Salze, in wasserfreiem Zustande, gemischt mit einem Schwefelalkali oder Schwefelerdalkali, und bringt dasselbe unter Anwendung eines Flussmittels, wie z. B. eines Gemisches von Alkalichlorid und Alkalifluorid, zum Schmelzen, so vollzieht sich eine doppelte Zerlegung, den folgenden Gleichungen entsprechend:



$$Al_2F_6 + 3\,Na_2S = Al_2S_3 + 6\,NaF.$$
$$Al_2F_6,\ 6\,NaF + 3\,Na_2S = Al_2S_3 + 12\,NaF,$$

oder auch



$$Al_2Cl_6,\ 6\,NaCl + 3\,Na_2S = Al_2S_3 + 12\,NaCl.$$

Will man mit einer Schwefelverbindung vereinigtes Schwefelaluminium erzeugen, so muss man einen genügenden Ueberschuss an Schwefelalkali oder Schwefelerdalkali anwenden, z. B.:



$$Al_2F_6 + 6\,Na_2S = Al_2S_3,\ 3\,Na_2S + 6\,NaF.$$

Bei Ausführung des Verfahrens erhitzt man einen Schmelztiegel bis zur Schmelztemperatur der anzuwendenden Materialien und führt dann die letzteren in den Tiegel ein, entweder nachdem man sie mit einander gemischt hat oder indem man zunächst das Aluminiumsalz mit

dem Flussmittel einbringt und dann, nachdem diese Masse in Fluss gekommen, nach und nach das Schwefelalkali zusetzt. Das so erzeugte Schwefelaluminium kann im Bade selbst zu metallischem Aluminium reducirt werden, entweder durch die Einwirkung eines elektrischen Stromes oder durch reducirende Gase, wie z. B. Kohlenwasserstoffe u. s. w. In diesem Falle ist es erforderlich, das Bad mit den zur Wiederbildung des Schwefelaluminiums nothwendigen Elementen in dem Maasse anzureichern, in welchem das letztere zu metallischem Aluminium reducirt wird. Um im Bade Fluoraluminium wieder zu bilden, kann man diesem Bade Aluminiumsulfat zusetzen, welches bei Gegenwart von Fluoralkali in geschmolzenem Zustande sich umsetzt nach der bekannten Gleichung:



$$Al_2(SO_4)_3 + 6\,NaF = Al_2F_6 + 3\,Na_2SO_4.$$

Das aus dieser Reaction herrührende Alkalisulfat kann seinerseits wieder zur Rückbildung des Schwefelalkalis im Bade dienen, indem man die Vorsicht anwendet, mit dem Aluminiumsulfat zugleich den zur Reduction des gebildeten Alkalisulfates zu Schwefel erforderlichen Kohlenstoff zuzufügen. Der Schwefel seinerseits ist wieder zur doppelten Zersetzung des regenerirten Fluoraluminiums erforderlich.

Die Aluminiumwerke der Pittsburg Reduction Comp. beschreibt O. E. Dunlap in „Electrician" (Elektrot. 1896, 232). Die Fabrik arbeitet seit 1888 nach dem Verfahren von Ch. M. Hall, nach welchem Doppelfluoride zerlegt werden. Die Fluoride des Kaliums und des Calciums mit Aluminiumfluorid sind die geeignetsten Salze für das Schmelzbad, obwohl auch Aluminiumfluorid mit Natriumfluorid von der Pittsburg Reduction Company vielfach für ihre Werke verwendet worden ist. Das Doppelfluorid wird gewonnen durch Einwirkung von Flusssäure auf Thonerde und Kaliumcarbonat. Als Calciumfluorid wird Flussspath verwandt. — In der gegenwärtigen Anlage zu Niagara Falls sind zwei Reihen in Serie geschalteter, mit Kohle ausgekleideter eiserner Tiegel angeordnet. Der Strom wird durch Kohlencylinder, die als Anoden dienen und in das geschmolzene Bad hineintauchen, zugeführt. Die Töpfe selbst mit ihrer Auskleidung und dem auf dem Grunde lagernden Metalle dienen als Kathode. Das Aluminium wird am Boden aus dem geschmolzenen Bade ausgeschieden. Der frei gewordene Sauerstoff verbindet sich mit der Kohle der Anode zu Kohlenoxyd oder Kohlensäure, indem er sie in einem etwas geringeren Verhältniss verzehrt, als dem Gewicht des erzeugten Aluminiums entspricht. Der Process wird jedesmal Monate lang fortgeführt, da die Abnutzung der Tiegel sehr gering ist: das Metall wird täglich aus den Tiegeln mit Hülfe gusseiserner Kellen herausgebracht. In einigen Fabriken werden die Arbeiter sehr belästigt durch schädliche Gase, und ihre Angestellten können nur kurze Zeit hintereinander arbeiten. Die Pittsburg Reduction Company jedoch, dank den Vortheilen der eigenartigen chemischen Lösungsmittel, die sie zur Auflösung der Thonerde benutzt, und der passend gewählten Stromstärke, soll in dieser Hinsicht

keine Schwierigkeiten haben. — Für jeden Tiegel ist eine Spannung von 6 bis 8 V. erforderlich. Der elektrische Erfolg wird nach dem Zweiphasensystem von der Niagara Falls Company mit 2000 V. Spannung geliefert, wobei der Strom von der Kraftstation nach der Fabrik durch Kupferkabel, die in einem unterirdischen Kanal liegen, zugeführt wird. Zur Fabrikation des Aluminiums muss der Drehstrom in Gleichstrom von niedriger Spannung umgewandelt werden. Durch gewöhnliche Transformatoren wird der Strom von 2000 V. auf 115 V. pro Phase herabtransformirt, und erst dieser Strom wird in rotirenden Umformern in Gleichstrom von 160 V. umgewandelt. Die Leistung der Anlage beträgt augenblicklich 10 000 A. bei 160 V., also 1600 Kilowatt. Die Oberfläche der Wechselstromtransformatoren ist nicht genügend, alle in ihnen entwickelte Wärme ohne besondere Kühlungsvorrichtungen auszustrahlen. Es wird deshalb fortwährend ein Luftstrom durch die Spulen geblasen. — Die Company gebraucht reine Thonerde, welche aus Bauxit hergestellt wird. Das Bauxitlager von Georgia und Alabama dehnt sich in nordöstlicher und südwestlicher Richtung aus mit einer Länge von etwa 120 km und in einer Breite von etwa 16 km. Die Zusammensetzung des zur Aluminiumerzeugung geeigneten Bauxits ist folgende:

Kieselsäure	3	Proc.
Titansäure	4	„
Eisenoxyd	2	„
Krystallwasser	32	„
Thonerde	59	„

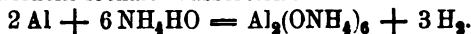
Um Natronaluminat herzustellen, braucht Bauxit nur wenig mit Soda gebrannt zu werden. Dies Natronaluminat wird aufgelöst, geklärt und die Lösung abgezogen, um sie von den Verunreinigungen durch Kieselsäure, Eisenoxyd und Titansäure zu befreien. Aus dieser Lösung wird das Thonerdehydrat durch eingeleitete Kohlensäure gefällt, wobei die Kohlensäure kohlensaures Natron bildet. Das Thonerdehydrat fällt nieder, und nachdem es mit heissem Wasser ausgelaugt und getrocknet worden ist, wird es zur Austreibung des Krystallwassers bis zur Rothglut erhitzt und bildet dann den Ausgangspunkt für die Darstellung des Aluminiums nach dem Hall-Verfahren. — Die Anlage ist so erfolgreich gewesen, dass die Gesellschaft, obwohl das jetzige Werk erst im August 1895 in Betrieb gesetzt wurde, im Begriff steht, die Anlage zu verdoppeln. Die Niagara Falls Power Company hat sich verpflichtet, der Pittsburg Reduction Company jede von dieser Gesellschaft gewünschte Kraft zu liefern. Ausserdem hat diese Company einen Contract auf 4500 Pf. mit der Wasserkraftgesellschaft, der Niagara Falls Hydraulic and Power Manufacturing Company, abgeschlossen. Diese Anlage wird bei Beginn des Frühlings vollendet sein. Diese 4500 Pf. werden in der neuen auf den hohen Ufern der Niagaraschlucht im Bau befindlichen Fabrik benutzt werden. Die Gesellschaft hat auf diese Weise eine Anlage oberhalb und eine An-

lage unterhalb der Fälle. Die letztere besteht aus direct mit den Turbinen gekuppelten Dynamos. Die Generatoren leisten jeder 750 Pf. Die Kraft wird der Fabrik durch Aluminiumleitungen zugeführt. Wenn diese neue Anlage fertiggestellt sein wird, hofft die Pittsburg Reduction Company täglich 4500 k Aluminium in Niagara Falls herzustellen. — Ausser der Anlage in Niagara Falls hat die Company noch ihre alten Werke mit einer Leistung von 2000 Pf. in New Kensington, Westmoreland County, Pennsylvania. Diese Anlage wird mit Dampfkraft betrieben. — Das in der Niagarafabrik erzeugte Aluminium wird in Blockform nach den Werken in New Kensington eingeschifft, wo sich die Walzwerke und Hämmer befinden, zur Verarbeitung des Aluminiums zu Blechen, Barren, Platten, Röhren, Draht und Gusswaaren. Die billige elektrische Kraft zu Niagara ermöglicht es, dass die Anlage ein erfolgreicher Mitarbeiter der New Kensingtonwerke ist. Letztere Anlage ist äusserst günstig inmitten der berühmten Naturgas- und billigen Kohlendistricte Pennsylvaniens gelegen, und obwohl hier der Preis der Kohle nur 2,75 M. die Tonne beträgt, so findet die Gesellschaft doch ihre Anlage in Niagara Falls vortheilhafter. — Die Production von Aluminium in den Vereinigten Staaten vom Jahre 1882 an war folgende:

Jahr	k	Jahr	k
1883	37	1889	21 500
1884	70	1890	27 800
1885	120	1891	68 000
1886	1350	1892	118 000
1887	8000	1893	154 000
1888	8600	1894	250 000

Die Production wird 1895 etwa 385 000 k betragen haben. Werden im Jahre 1896 täglich 4500 k Aluminium erzeugt, so stellt sich die Gesammtproduction auf 1 650 000 k. — Nach der neuesten Preisliste der Pittsburg Reduction Company kostet Aluminium, garantirt 98 Proc. reines Aluminium enthaltend, 5 M. 1 k in kleinen Posten, 4,80 M. in Posten von 45 k und 4,60 M. in Posten von 1000 k.

Einwirkung von Ammoniak auf Aluminium und die Brünirung von Aluminium. Nach Ch. Göttig (Ber. deutsch. 1896, 1671) wirkt 10proc. Ammonflüssigkeit auf Aluminium nicht ein, verdünnte Lösungen entwickeln lebhaft Wasserstoff:



$$2\,Al + 6\,NH_4HO = Al_2(ONH_4)_6 + 3\,H_2.$$

Lässt man auf käufliches sog. Reinaluminium oder legirtes Aluminium eine verdünnte Ammoniaklösung einwirken, der ein Ammoniaksalz oder eine Säure in geringer Menge zugesetzt wird, so vollzieht sich die Veränderung des Aluminiums bedeutend schneller, zumeist in 1 bis 2 Stunden und im Allgemeinen in anderer, hellerer Farbentönung, als bei alleiniger Verwendung des Ammoniaks. Der Vorgang geht in diesem Falle ohne oder fast ohne Wasserstoffentwicklung von Statten, während Aluminium und Eisen sich als $Al_2(OH)_6$, beziehungsweise $Fe_2(OH)_6$ sichtbar machen. (Vgl. S. 239.)

Verwendung von Aluminium beim Salzsudbetriebe. Bei der Saline in Ebensee wird Aluminium zu verschiedenen Werkzeugen und Gefässen mit gutem Erfolge verwendet, bei welchen ein möglichst geringes Gewicht und eine grosse Widerstandsfähigkeit gegen den Einfluss von Chlor und Säuren Hauptbedingungen sind. So sind die Fällgefässe, die Vorrichtungen zur Auswage des Salzes bei der Brikettirung, die Zangen zur Abnahme der von der Maschine ausgestossenen Salzbriketts aus Aluminium schon seit mehr als 6 Monaten ununterbrochen in Verwendung und halten sich sehr gut. Auch zu Salzschaufeln und als Dörrbleche wurde Aluminium an Stelle der Stahlschaufeln und Eisenbleche dahier probeweise verwendet, und es zeigte sich, dass Aluminium dem warmen und feuchten Salze viel besser widersteht als Eisen und andere Metalle. (Oesterr. Bergh. 1896, 659.)

Aluminiumloth: Schmilzt man 1 Th. Aluminium, 1 Th. Phosphorzinn mit 10 Proc., 8 Th. Zink und 32 Th. Zinn zusammen, so erhält man gute Resultate; unterwirft man diese Legirung einer zweiten Schmelzung, so erhält man ein flüssigeres Gemisch, das besser wie das ursprüngliche ist. Analysirt ergibt sich eine Zusammensetzung, welche nahezu der Formel Sn_4Zn_3 entspricht; dieses ist das von Richards empfohlene Loth. Die Zusammensetzung der verschiedenen Legirungen war:

	Al	Zn	Sn	P
Ursprüngliches Loth .	3,38	19,04	78,34	0,24
Umgeschmolzen . . .	.	.	71,65	.
Loth Sn_4Zn_3	.	29,30	70,70	.
Richards' Loth . . .	2,38	26,19	71,19	0,24

Elektrolytisch hergestelltes Aluminium enthält nach H. Moissan (C. r. 121, 794) bis 0,3 Proc. Natrium. Da natriumhaltiges Aluminium durch Wasser angegriffen wird, auch viel weniger widerstandsfähige Legirungen gibt als natriumfreies, so erklären sich hieraus am einfachsten die verschiedenen Angaben über die Angreifbarkeit des Aluminium. Zum Nachweise des Natriums werden 250 g Aluminiumspäne mit 300 g reinem Wasser 14 Tage lang behandelt, wobei täglich einmal aufgekocht wird; die Lösung wird verdunstet, schwach geglüht, mit Salzsäure ausgezogen und die erhaltene Chlornatriumlösung wieder verdunstet, auf etwa 300° erwärmt und das Chlor bestimmt. — Zur Untersuchung von Aluminium gibt derselbe (das. S. 851) folgenden Gang. Zur Bestimmung des Siliciums wird der beim Lösen von etwa 3 g Metall in verdünnter Salzsäure (1 : 10) erhaltene Rückstand mit Soda im Platintiegel geschmolzen, der Tiegelinhalt mit Salzsäure aufgenommen, und diese Lösung mit der ersten zusammen auf dem Wasserbade eingedampft, dann im Luftbad 12 Stunden lang auf 125° erhitzt, bis die Salzsäure völlig abgedampft ist. Der Rückstand wird in Wasser und möglichst wenig Salzsäure gelöst, das Ganze einige Minuten gekocht und die unlösliche Kieselsäure abfiltrirt. — Die ursprüngliche Lösung des Metalles in verdünnter Salzsäure (1 : 10) wird auf 500 cc

ausgefällt, 25 cc davon (= 0,150 Al) mit Ammoniak in der Kälte neutralisirt und mit frischem Schwefelammon gefällt, der Niederschlag von Thonerde und Eisen nach einer Stunde abfiltrirt, mit siedendem Wasser gewaschen, getrocknet, calcinirt und gewogen. — 250 cc der nach dem Abfiltriren der Kieselsäure erhaltenen Lösung werden auf 100 cc concentrirt, mit überschüssigem Kalihydrat versetzt, 10 Minuten gekocht, der Niederschlag 5 bis 10 mal mit siedendem Wasser behandelt, der abfiltrirte Niederschlag in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Kalihydrat gefällt, wieder in Salzsäure gelöst und schliesslich das Eisen mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag gewaschen, geglüht und gewogen. Zieht man das Gewicht des erhaltenen Fe_2O_3 von der Summe aus Al_2O_3 und Fe_2O_3 ab, so erhält man das Gewicht der Thonerde. — 5 g kupferfreies Aluminium werden in verdünnter Salpetersäure gelöst und die Lösung in einer Platinschale eingedampft. Der gepulverte Rückstand wird bei einer unterhalb des Schmelzpunktes vom Natriumnitrat liegenden Temperatur bis zum Verschwinden nitroser Dämpfe erhitzt, in siedendem Wasser gelöst und der Niederschlag 3 bis 4 mal gewaschen. Die Lösung und die Waschwässer werden mit 1 Tropfen Salpetersäure zur Trockne verdampft, der Rückstand mit siedendem Wasser ausgelaugt, unter Zusatz von Salzsäure eingedampft, auf 300° zur Entfernung der Salzsäure erhitzt und in dem erhaltenen Chlornatrium das Chlor durch Silbernitrat gemessen. — Zur Bestimmung des Kohlenstoffs werden 2 g gepulvertes Metall mit 10 bis 15 g Quecksilberchlorid und etwas Wasser verrieben, auf dem Wasserbad getrocknet und die Mischung im Porzellanschiffchen im Wasserstoffstrome erhitzt. Dann wird das Schiffchen im Sauerstoffstrome auf Rothglut gebracht und die gebildete Kohlensäure in den Absorptionsapparaten aufgefangen und gewogen.

Aluminium bei Kriegsschiffen. Seitens der Kaiserlichen Werft in Wilhelmshaven sind, so schreibt man dem Hann. Cour. von dort, seit einigen Jahren sehr umfangreiche und genaue Versuche angestellt worden, um die Brauchbarkeit des Aluminiums für Zwecke des Kriegsschiffsbaues festzustellen. Die Vorversuche erstreckten sich zunächst auf das allgemeine Verhalten des Aluminiums und dessen Eigenschaften im Vergleich zu den übrigen bisher beim Kriegsschiffsbau gebräuchlichen Metallen. Dabei hat sich denn ergeben, dass reines Aluminium beim Kriegsschiffsbau wenig oder gar keine Verwendung finden kann, dass dagegen „Aluminiumbronze", sowie eine Legirung von 94 bis 96 Th. Aluminium und 6 bis 4 Th. Kupfer sehr wohl geeignet für bestimmte Zwecke sich erweisen könne. Bei den vorgenommenen Prüfungen sollte auf den 1893 erbauten Schichautorpedobooten S 66 bis 73 ermittelt werden, inwieweit sich das Aluminium bei einzelnen Schiffstheilen, als Ventilatoren, Ventilen, Stopfbuchsen, ferner für Regale, Munitionskästen, kleine Schränke, Waschtoiletten verwenden lässt. In zweiter Linie erstreckten sich die Prüfungen auf Aluminiummöbel, mit denen der im vorigen Jahre zu Probefahrten in Dienst gestellte Kreuzer vierter Klasse „Geier" ausgestattet wurde. Versuche mit ganz aus Aluminium herge-

stellten Booten wurden nicht gemacht. Die Torpedoboote S 66 bis 73 waren sämmtlich neu, und die Versuche erstreckten sich auf die besonders strapaziöse Zeit der Uebungen im Divisionsverbande. Hierbei ergab sich nun Folgendes: 1. Aluminiumbronze ist vollständig unverwendbar für Metalllager, weil diese wegen der Weichheit des Aluminiums sofort zu fressen beginnen; 2. nicht bewährt hat sich Aluminium bei Ventilen, Ventilkasten, Stopfbuchsen, Ausgüssen u. s. w., die schon nach Beendigung der kurzen Divisionsmanöver abgenutzt waren und der Erneuerung bedurften; 3. bewährt hat sich Aluminium bei den Regalen für die Speisekammer, Munitionskasten, Werkzeugkasten, Spinden, Waschtoiletten u. s. w., sowie auch bei den schon Jahre lang im Gebrauch befindlichen Kolbenschiebern der Maschine, wobei man durch das Aluminium eine erhebliche Gewichtsersparniss erreicht. Bei den allerneuesten Booten ist versuchsweise das Fundament für die Dynamomaschinen gleichfalls aus Aluminium hergestellt und, wie es scheint, nicht ohne Erfolg. Die Erfahrungen mit den Munitionskasten, Regalen, Werkzeugkasten u. s. w. sind so günstig gewesen, dass noch immer von Neuem Torpedoboote mit solchen Gegenständen aus Aluminiumblech ausgerüstet werden. Demgegenüber muss es auffällig erscheinen, dass man gleich befriedigende Ergebnisse bei den Aluminiummöbeln, mit welchen eine Offizierkammer des im October v. J. zu Probefahrten in Dienst gestellten Kreuzers 4. Klasse „Geier" ausgerüstet war, nicht zu verzeichnen hat. In der Kammer waren versuchsweise für die Probefahrt folgende Aluminiummöbel untergebracht: 1 Schreibsecretär, 1 Bett, 1 Schrank, 1 Stuhl. Ferner waren einige Fensterrahmen und Ventilatoren aus Aluminium angefertigt. Die Versuche haben nicht befriedigend abgeschlossen, weil die Möbel eine so geringe Widerstandsfähigkeit gegen Biegungen zeigten. Auch verlangen die Aluminiumtheile eine häufige Erneuerung des Farbenanstrichs. Gänzlich ausgeschlossen erscheint die Benutzung des Aluminiumbleches zu Schiffswänden. Zwar laufen schon seit Jahren sehr leichte Aluminiumboote auf Flüssen und Süsswasserseen ohne Bedenken. Indessen zeigt das Aluminiumblech, wie sich bei den Versuchen mit S 66 bis 73 zur Evidenz erwiesen hat, einen so geringen Widerstand gegen Seewasser, dass man von einer Verwendung nach dieser Richtung hin vollständig Abstand nehmen muss. Dagegen ist es keineswegs ausgeschlossen, dass die 10proc. Aluminiumbronze, die annähernd dem Gussstahl gleicht, aber wetterfester ist wie dieser, denselben einmal verdrängt, wenn nämlich das jetzt bedeutend theurere Aluminium sich den Stahlpreisen etwas mehr genähert haben wird.

Kupfer.

Geschichtliches vom Kupfer bringt C. A. Hering (Berghzg. 1896, 88).

Sulitelma-Kupfergruben in Norwegen werden beschrieben (Berghzg. 1896, 273).

Kupferraffinirung bespricht Peters (Eng. Min. 1895) auf Grund der Versuche von Gibb (vgl. J. 1895, 213). Das zu verarbeitende Weissmetall kann man als Halbschwefelkupfer (Cu_2S, mit 80 Proc. Cu und 20 Proc. S) betrachten, in welchem einige Procente Eisen und andere schädlichere Unreinigkeiten als Zinn, Wismuth, Arsen, Antimon, Tellur, Nickel u. s. w. aufgelöst sind. Der gewöhnliche Schwarzkupfer-Process, bei welchem der Schwefel durch das Röstschmelzen entfernt wird, ist nicht im Stande, die schädlichen Unreinigkeiten vollständig zu entfernen und es bleibt soviel von denselben im Kupfer, um dasselbe zum Walzen und Draht- und Röhrenziehen unbrauchbar zu machen. Die Erfahrung hat gelehrt, dass die schädlichen Unreinigkeiten eine grössere Verwandtschaft zu metallischem Kupfer, als zu dem Schwefelkupfer (Weissmetall), in welchem sie aufgelöst sind, haben; man kann sie daher aus diesem entfernen, wenn man dasselbe mit Kupfer zusammenschmilzt. Dieser Vorschlag wird ausgeführt, indem man das Weissmetall in grösseren Stücken einem langsamen oxydirenden Schmelzen unterwirft, was die Engländer „Roasting" nennen. Da der im Weissmetall enthaltene Schwefel die geringste Menge ist, welche alles Kupfer chemisch binden kann, so folgt, dass für 1 k Schwefel, welches aus dem Weissmetall durch Oxydation entfernt wird, 4 k Kupfer in den metallischen Zustand übergeführt werden. Wenn nun auf diese Weise eine hinreichende Menge metallisches Kupfer erzeugt ist und der ganze Inhalt des Ofens in Formen gekellt wird, so finden sich unter einigen Blöcken Kupferstein (Weissmetall), die der Schöpföffnung am nächsten sind, Platten von Kupfer (Bodenkupfer, bottoms), die alle Unreinigkeiten enthalten, unter anderem auch fast alles Gold und einen grossen Theil des Silbers. (Vgl. Berghzg. 1896, 124.) Diesen Process findet man hauptsächlich in England, weniger in den Vereinigten Staaten. Einmal, weil ein grosser Theil der in England verarbeiteten Erze, Arsen, Antimon, Zinn und andere Unreinigkeiten, aber keine Edelmetalle enthält, dagegen die amerikanischen Erze verhältnissmässig frei von schädlichen Unreinigkeiten sind; dann, weil alle amerikanischen Erze, die beträchtliche Mengen Arsen, Antimon, Tellur u. s. w. enthalten, auch hinreichend gold- und silberreich sind, um das aus den Erzen erschmolzene Schwarzkupfer dem elektrolytischen Process zu unterwerfen, wobei alle Unreinigkeiten, mit Einschluss der Edelmetalle, einen metallischen Schlamm bilden, während das Kupfer in grosser Reinheit an den Kathoden niedergeschlagen wird. — Auf der Hütte der Boston und Colorado-Company zu Argo wird Schwarzkupfer (Bodenkupfer) dargestellt, indem man die ausgelaugten goldhaltigen Rückstände des Ziervogel'schen Entsilberungsprocesses, die hauptsächlich aus Kupferoxyd bestehen, mit einer hinreichenden Menge goldhaltiger kiesiger Erze zusammenschmilzt, um den grössten Theil Kupferoxyd in Schwefelkupfer überzuführen, während der Rest zu Kupfer (Bodenkupfer) reducirt wird und dieses das Gold und die Unreinigkeiten des ganzen Postens aufnimmt. — Beim englischen Process geht die ganze Menge dieser Metalle nicht in das Bodenkupfer,

denn, obgleich ihre Schwefelungen mehr oder weniger durch Zusammenschmelzen mit metallischem Kupfer zersetzt werden, so bilden sie doch mit Schwefelkupfer (Cu_2S) Doppelverbindungen, die man bei einem Ueberschuss von Schwefelkupfer bisher noch nicht hat vollständig zerlegen können, selbst wenn man sie mit einer grossen Menge Kupfers zusammen schmilzt. Es können daher die Unreinigkeiten, obgleich ihre Mengen im Stein im Verhältniss zu dem reducirten Bodenkupfer gering sind, nicht vollständig aus dem Kupfersteine entfernt werden. In den Flammofenproben betrug das als Bodenkupfer reducirte Kupfer 8,2 bez. 16 Proc. des Kupfergehaltes des Postens; beim Schachtofen 47,5 bez. 54,5 Proc. Die Tiegelschmelzungen lagen in der Mitte. — Mit Ausnahme von Gold wurde Zinn im Bodenkupfer vollständiger concentrirt, als irgend ein anderes fremdes Metall. Von einem Kupfersteine, der 80,02 Proc. Cu und 0,03 Proc. Sn enthielt, wurden 20,6 Proc. des gesammten Kupfergehaltes reducirt, und das reducirte Bodenkupfer enthielt 97,62 Proc. Cu und 2,01 Proc. Sn. 93,4 Proc. des Zinns waren in das Bodenkupfer gegangen, während bei dem Kupferstein nur 6,6 Proc. des ursprünglichen Zinnes blieben. — Antimon kam dem Zinn in Betreff der Grösse der Concentration im Bodenkupfer am nächsten. Wenn 8,2 Proc. des Gesammtkupfers reducirt wurden, fanden sich 21 Proc. des Gesammtantimongehaltes im Bodenkupfer; das Verhältniss stieg aber auf 80,8 Proc. des Antimons, wenn 17,3 Proc. des Gesammtkupfers reducirt wurden. Bei weiterer Kupferreduction stieg die Antimonansammlung nur wenig, da bei einer Reduction von 47,5 Proc. des Kupfers nur 93,7 Proc. des Antimons entfernt wurden. Die Entfernung bez. Ansammlung des Antimons ging auf 92,6 Proc. zurück, wenn 54,5 Proc. des Kupfers reducirt wurden. — Bei einer Abscheidung von 8,2 und 16 Proc. des gesammten Kupfers als Schwarzkupfer gingen 11,1 bez. 43,1 Proc. des gesammten Wismuths in das Bodenkupfer. Bei vermehrter Kupferreduction wurde die Abscheidung von Wismuth nur wenig vergrössert. — Wenn 8,2 Proc., 16 Proc. und 25,2 Proc. des gesammten Kupfers reducirt wurden, wurden 21,5 Proc., 30,06 Proc. und 60,2 Proc. des Arsens darin ausgeschieden. — Wenn Nickel allein vorkam, fand im Bodenkupfer überhaupt keine Concentration davon statt. Wenn aber Nickel und Arsen zusammen in beträchtlichen Mengen vorhanden sind, so concentrirt sich ein grosser Theil im Bodenkupfer. Eine Reduction von 19,3 Proc. des Kupfers ist hinreichend, um 77,7 Proc. des Arsens und 47,9 Proc. des Nickels in dasselbe zu führen. Wenn 23,3 Proc. des Kupfers reducirt wurden, so werden 83,9 Proc. des ganzen Arsens im Bodenkupfer entfernt. Die Concentration des Silbers im Bodenkupfer scheint bei Gegenwart von Nickel und Arsen zurückzugehen. — Eine Reduction von 8,2 Proc. des Kupfers bewirkte die Entfernung von nur 41,5 Proc. des gesammten Goldes, während das ganze Gold in das Bodenkupfer ging, wenn 14,4 Proc. des Kupfers reducirt wurden. — Das meiste Silber ging in das Bodenkupfer, wenn 19 Proc. des ganzen Kupfers reducirt wurden, und das Bodenkupfer enthielt dann 42,9 Proc.

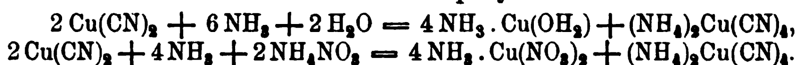
des Silbers. — Obgleich Eisen Kupfer aus den höheren Schwefelungen reducirt, so wird seine Wirkung doch in dem Maasse, wie sich Schwefeleisen bildet, abgeschwächt. Schwefelkupfer, das mit Schwefelungen von Blei, Antimon, Silber und Gold zusammen geschmolzen war, wurde mit einem Ueberschuss von Eisen umgeschmolzen. Es wurden von dem gesammten Kupfer 30 Proc. als Bodenkupfer ausgeschmolzen, und in demselben waren concentrirt: 74,5 Proc. des ganzen Silbers, 83,5 Proc. des ganzen Bleies, 97,0 Proc. des ganzen Antimons und 92,8 Proc. des ganzen Goldes. Es scheint, dass bei Zuschlag von Eisen sich bedeutend mehr Silber und Antimon in dem Bodenkupfer ansammelt, als ohne Eisenzuschlag. — Die Schlüsse, welche Gibb aus seinen Versuchen zieht, beschränken sich hauptsächlich auf das Verhalten des Zinns, Antimons, Arsens und Wismuths. Von diesen wird Zinn am meisten im Bodenkupfer concentrirt, dann folgt in beinahe demselben Grade Antimon, während Arsen bedeutend weniger concentrirt wird und bei Wismuth fast gar keine Concentration stattfindet. Die reinigende Wirkung des Bodenkupfers durch die Entfernung des Antimons aus dem Kupferstein wird nur wenig erhöht, wenn die Ausscheidung des Kupfers mehr als 20 Proc. beträgt; bei der Entfernung von Arsen und Wismuth hört die grössere Ausscheidung bei 25 Proc. bez. 16 Proc. Kupferreduction nicht allein auf, sondern die reinigende Wirkung in Bezug auf Arsen geht zurück, wenn mehr als 35 Proc. des Kupfers als Bodenkupfer ausgeschieden werden. Es folgt hieraus, dass bei der Darstellung von „best selected“-Kupfer das Verhältniss des als Bodenkupfer ausgeschiedenen Kupfers 20 Proc. der Gesammtmenge nicht überschreiten soll, da bei grösserem Bodenkupferfall die Production des „best selected“-Kupfers nicht allein zurückgeht, sondern dasselbe auch unreiner wird.

Zur quantitativen Bestimmung und Scheidung des Kupfers empfehlen F. Mawrow und W. Muthmann (Z. anorg. 11, 268) unterphosphorige Säure. Man verwandelt, wenn eine chlorwasserstoffsaure Lösung vorliegt, durch Eindampfen mit Schwefelsäure zunächst in das Sulfat, verdünnt die Flüssigkeit soweit, dass sie auf 0,1 g Cu etwa 100 bis 200 cc Wasser enthält, fügt einige cc der Lösung von unterphosphoriger Säure hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade oder auch über der freien Flamme, bis die Wasserstoffentwickelung aufgehört hat, d. h. bis der zunächst ausfallende Kupferwasserstoff völlig in Metall verwandelt ist. Das Kupfer fällt in Form eines schwammigen krystallinischen, sehr leicht auszuwaschenden Niederschlages, welcher auf ein gewogenes Filter oder in einen Goochtiegel gebracht, einige Male mit siedendem Wasser, dann mit Alkohol und schliesslich mit Aether gewaschen, bei 100° getrocknet und zur Wägung gebracht wird. Die Resultate sind sehr genau.

Schwefelbestimmung in gereinigtem Kupfer. G. L. Heath (J. Am. 17, 814) bestimmt geringe Spuren von Schwefel in gereinigtem Kupfer dadurch, dass er erst das Kupfer auf elektrolytischem Wege entfernt. Er löst etwa 10 g der Probe in 60 cc Salpetersäure

(spec. Gew. 1,42) und 15 cc Salzsäure (spec. Gew. 1,2) und dampft dann zwei Mal unter jedesmaligem Zusatz von 50 cc Salpetersäure bis nahe zur Trockne ein. Dann wird in 300 cc Wasser gelöst, dem nur etwas Salpetersäure zugesetzt wird, falls basisches Salz zurückbleibt. Die Lösung wird filtrirt und auf etwa 600 cc gebracht. Dann wird elektrolysirt und darauf nach Zusatz von 0,1 g Natriumcarbonat eingedampft. Es muss bis zum Verdampfen von gebildetem Ammonnitrat erhitzt werden. Der Rückstand wird mit 10 cc concentrirter Salzsäure und 5 cc Wasser versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft. Nachdem dies wiederholt ist, wird in 1 cc Salzsäure und 50 cc Wasser gelöst, filtrirt und mit heissem Wasser gewaschen. Sollte das Kupfer Blei enthalten und auf dem Filter Bleisulfat zurückbleiben, so muss es mit etwas Natriumcarbonat gekocht, filtrirt und die Schwefelsäure als Baryumsulfat festgestellt werden. Die Lösung von Natriumsulfat wird erhitzt und mit einem geringen Ueberschuss von Chlorbaryum gefällt.

Kupfercyanidprobe prüften J. Beringer und H. W. Hutchin (Eng. Min. 62, 390); 2 Cu erfordern 8 KCN. Reactionen von Ammoniak oder Ammoniumsalzen auf Cupricyanid verlaufen nach:



$$2\,Cu(CN)_2 + 6\,NH_3 + 2\,H_2O = 4\,NH_3\,.\,Cu(OH_2) + (NH_4)_2Cu(CN)_4,$$
$$2\,Cu(CN)_2 + 4\,NH_3 + 2\,NH_4NO_3 = 4\,NH_3\,.\,Cu(NO_3)_2 + (NH_4)_2Cu(CN)_4.$$

Durch Zusatz von verdünntem Ammoniak zu Cupricyanid tritt Blaufärbung ein, welche durch Ammoniumnitrat noch stärker wird, so dass der Verbrauch an Cyanid mit den Ammoniumsalzen wächst.

Kupferanalysen hat R. S. Dulin (J. Amer. 17, 5, 346) nach 3 Methoden vergleichsweise ausgeführt. Er hält die Cyanmethode für die beste; es liessen sich aber auch nach der Jodmethode und nach der elektrolytischen Methode richtige Resultate erzielen, besonders wenn das Kupfer erst durch Aluminium ausgefällt und wieder gelöst wird mit Salpetersäure.

Untersuchung von Kupfer und Kupferstein. Nach Ledoux (Transact. Oct. 1895) enthalten bei der Ansiedeprobe die Silberkörner immer Kupfer.

Mikrographische Untersuchung des Kupfers empfiehlt Guillemin (Messager de Paris). Polirt man eine Fläche des Probestückes, behandelt dasselbe dann in einem 10proc. schwefelsauren Bade, das von einem elektrischen Strome durchzogen wird, und reinigt es hierauf, so erscheint unter einem geeigneten Mikroskop das innere Structurbild des Stückes, das bei einer jeden Legirung verschieden ist, aber bei ein und derselben sich immer gleich bleibt. Diese Bilder werden durch vielfache Verbindungen von kleinen polirten und abgestumpften Flächen erzeugt, die bald geriefte, flache, viereckige Massen, bald gekräuselte, gewellte, flockige oder gesteppte Gewebe, bald granitartige, feinfaserige, punktirte oder wurmstichartige Textur darstellen. Diese Bilder werden photographirt. Mit deren Hilfe und ein wenig Uebung ist es möglich, das erhaltene Bild auf einen bekannten Typus zu be-

ziehen. Durch die Anordnung der Molecüle erkennt man auch, ob das Metall gestanzt, gehämmert, heiss oder kalt ausgezogen wurde, unterscheidet ebenso reines von unvollständig raffinirtem Kupfer. (Berghzg. 1896, 43.)

Blei.

Berg- und Hüttenwerk in Agorda bespricht geschichtlich E. Priwoznik (M. Wien 1896, 107).

Zum Verschmelzen zinkhaltiger Bleierze empfiehlt H. E. Fry (D. R. P. Nr. 88272) ein aus Natriumsulfat und Eisenoxyd hergestelltes Flussmittel. Auf dem Herd eines Flammofens werden Rückstände von der Salpetersäurefabrikation oder Natriumsulfat in anderer Form geschmolzen, und unter beständigem Umrühren wird das halbe Gewicht desselben an gebrannten Pyriten allmählich zugesetzt; das Ganze wird so lange gerührt, bis eine innige Mischung erzielt ist, und dann wird das so gebildete geschmolzene Flussmittel abgestochen und abkühlen gelassen. Nachher wird das Flussmittel zu kleinen Brocken zerschlagen und ist gebrauchsfertig. Der Herd des Ofens besteht am besten aus basischen Ziegeln. Wird dieses Flussmittel beim Niederschmelzen benutzt, so verbindet es sich mit dem in der Beschickung enthaltenen Zink und bildet mit demselben eine flüssige Schlacke. Diese Eigenschaft macht es beim Niederschmelzen schwer reducirbarer Bleierze werthvoll. Das Bleierz wird so weit zerkleinert, dass die Körner durch ein Sieb von etwa 32 Maschen auf 1 dc Seite hindurchgehen. Das so zerkleinerte Erz wird dann bei mässiger Hitze in einem Flammofen geröstet, auf dessen Herd es etwa 10 cm hoch ausgebreitet wird. Während des Röstens wird das Erz beständig gewendet und der Luft ausgesetzt, bis keine Dämpfe von schwefeliger Säure mehr gebildet werden. Dann wird das Erz mit Schaufeln gegen das Feuerende des Ofens zu geschoben, wo das Erz infolge der Hitze soweit zusammenbackt, dass man kleine Kugeln von 5 bis 10 cm Durchmesser daraus ballen kann. In diesem Zustand wird das Erz aus dem Ofen genommen und abkühlen gelassen. Das Schmelzen kann in einem Cupolofen vor sich gehen. Der Ofen wird mit einem Gemenge aus dem vorbereiteten Erz, dem bereits beschriebenen Flussmittel, etwas Schlacke von einer vorangegangenen Schmelzung und einer leichtschmelzbaren Schlacke von einem anderen metallurgischen Process (etwa Eisen- oder Kupferschlacke), wenn diese leicht erhältlich ist, beschickt. Mit diesen Stoffen wird eine hinreichende Menge Brennstoff in den Ofen gebracht, um die Beschickung zu schmelzen. Das Mengenverhältniss des Erzes gegenüber den anderen Bestandtheilen ändert sich nach der Beschaffenheit des behandelten Erzes. Gewöhnlich nimmt man auf 100 Th. einer Mittelsorte eines Erzes dieser Art 10 bis 25 Th. des Flussmittels und 25 bis 80 Th. Schlacke von einer vorangegangenen Operation und etwa 10 Th. einer anderen, leicht schmelzbaren Schlacke; der angestrebte

Zweck ist der, dass beim Niederschmelzen das in der Beschickung enthaltene Zink sich mit dem Flussmittel verbinde und in die Schlacke gehe und dass die erhaltene Schlacke leicht flüssig sei; das Flussmittel muss in hinreichender Menge benutzt werden, um beide Zwecke zu erreichen.

Bleistein beim Schachtofenbetriebe. Nach Austin (Eng. Min. Aug. 1895) ist eine Hauptaufgabe des Bleihüttenmannes, den Stein so arm als möglich an den zu gewinnenden Metallen zu machen. Unter sonst gleichen Verhältnissen geht mit dem Blei auch der Silbergehalt im Steine zurück und bei hohem Bleigehalte steigt sehr oft der Kupfergehalt. Es ist oft schwer, einen Grund für hohen oder niedrigen Bleigehalt im Steine zu finden und dem entsprechend den Ofengang zu leiten. Vermehrung des Brennstoffes hilft wohl, hat aber andere Uebelstände zur Folge. Als gute Mittel hat man Brucheisen in grösseren oder kleineren Stücken angewandt, aber die Erfahrung hat gezeigt, dass man auch ohne Eisenzuschlag gute Resultate erhält. — Beim Concentriren des Steines im Schachtofen nimmt das Kupfer einen grossen Theil des Silbers auf, und das ist auch der Fall, wenn beim Verschmelzen des Erzes ein bleiarmer Stein fällt. Wird nun solcher angereicherter Stein verkauft, so werden nur 95 Proc. seines Silbergehaltes und Blei überhaupt nicht bezahlt. Man muss also darnach streben, den Stein so silber- und bleiarm als möglich zu machen und diese Metalle direct in das Werkblei zu bringen, in welchem ihr voller Werth bezahlt wird. — Werden die geschmolzenen Massen eines Schachtofens in einen Schlackentopf abgestochen, so entweicht aus dem ausfliessenden Strom Dampf, der beim Einfliessen in den Topf stärker auftritt und vom Steine herrührt. Der Stein selbst erscheint als ein dunklerer Streifen des Stromes, und zuweilen bemerkt man qualmende Steinstückchen auf der Oberfläche des Stromes. Diese Erscheinung hängt von der Beschaffenheit des Steines ab; ein Stein von über 30 Proc. Kupfer gibt überhaupt keinen Rauch. Lässt man den Inhalt des Schlackentopfes kühlen und schlägt den Kegel auseinander, so findet man unten im Topfe Werkblei, welches mit aus dem Ofen herausgelaufen ist. Ueber dem Werkblei befindet sich etwa vorhandene Speise, über der Speise der Stein und über diesem die Schlacke. Bei guter Beschaffenheit dieser verschiedenen Producte findet eine scharfe Trennung derselben statt, während sie im anderen Falle weniger scharf getrennt sind. Beim Abkühlen des Steines saigern in demselben aufgelöste Bleitropfen aus, die sich im untern Theile des Steines anreichern. In der Schlacke ist Stein aufgelöst, der sich beim Abkühlen an den Seiten und an der Berührungsfläche mit der Hauptsteinmasse abscheidet. Giesst man die noch flüssige Schlacke aus, so bleiben im Topfe Schalen zurück, die so reich an Stein sind, dass man sie in den Schmelzofen zurückbringen muss.

Steinschmelzen. W. L. Austin (Min. Scient. Press 72 Nr. 13) bespricht ausführlich den von ihm ausgebildeten sog. Pyritic-Schmelzprocess mit Bezugnahme auf die neuere Schrift von H. Lang,

Matte Smelting, welche mehrfach ergänzt wird. Der Ausdruck Pyritic smelting ist zuerst von Percy in seiner Metallurgie von Gold und Silber 1, 531 angewandt für den als deutsche Silberroharbeit bekannten Process, bei welchem silberarme, bleifreie Erze mit Schwefelkies im Schacht- oder Flammofen unter Anwendung von Brennstoff verschmolzen werden auf einen Rohstein behufs Ansammlung des Silbers darin. In einer Abhandlung, welche Austin i. J. 1889 veröffentlichte, brauchte er den Ausdruck Pyritic smelting für eine Methode, nach welcher kiesige Erze auf einen Stein auch ohne Ansammlung edler Metalle darin verschmolzen, dabei aber keine besonderen Brennmaterialien angewandt werden, sondern — was für daran arme Gegenden wichtig — durch Oxydation des Schwefels und des Eisens die erforderliche Schmelzhitze geliefert werden soll. Darnach lässt sich das Steinschmelzen überhaupt in folgende Hauptmethoden eintheilen: 1) gewöhnliches Verschmelzen von Erzen auf einen Stein, wobei kohlehaltiges Brennmaterial zur Hitzeerzeugung dient. 2) Pyriticschmelzen, bei welchem die Oxydation der Pyrite die Hauptwärmequelle ist. Dabei kann die Gebläseluft erhitzt sein: a) äusserlich oder durch in die Düsen eingeführtes Brennmaterial, oder b) unter Aufwand von kohlehaltigem Brennmaterial (Koks u. s. w.), welches mit der Charge aufgegeben ist und im Ofen selbst verbrennt. — Bei einer Vergleichung des Kohlenstoffes und der Eisensulfide als Brennstoff ergibt sich: Porosität bei Kohlenstoff gross, bei Eisensulfiden fast gar nicht; dem Winde ausgesetzte Oberfläche: bezw. sehr gross und nur oberflächlich; Verhalten im Ofen: bezw. behält die Gestalt bis zur Aufzehrung und decrepitirt, schmilzt und tröpfelt in den Herd; Verbrennungsproducte: bezw. Gase und meist Flüssigkeiten oder feste Substanz, nur wenig Gas; Hauptwirkung der Hitze: bezw. nach oben und nach unten; Grösse der Schmelzzone: bezw. weit und zusammengezogen; chemische Zusammensetzung: bezw. praktisch ein einziges Element und eine Verbindung von Elementen, welche getrennt werden müssen; erforderliche Zeit für die Wirkung: bezw. unbestimmt oder bis zur Aufzehrung und sehr kurz, nur von dem Augenblicke des Flüssigwerdens bis zum Hinabtropfen vor den Formen. (Berghzg. 1896, 220 u. 231.)

Blei-Silberhüttenanlage bespricht L. S. Austin (Berghzg. 1896, 424), besonders die mechanischen Einrichtungen.

Silber.

Mehrkesselapparat zum ununterbrochenen Entsilbern von Werkblei mittels Zink. Nach J. W. Swan (D. R. P. Nr. 84 297) fliesst das durch die Zinklage des einen der in gleicher Höhenlage angeordneten Kessel hindurchgegangene Blei durch den dem Zink nicht zugänglichen und mit einem Ventil versehenen Abzug ab, so dass das Zink bis zur praktischen Sättigung angereichert werden kann. Das dem Abzuge entströmende Blei wird zum vollkommenen Aus-

bringen des Silbers durch einen in geeigneter Weise angeschlossenen zweiten u. s. w. Kessel, der ebenfalls eine Lage flüssigen Zinks enthält, geschickt. (Z. angew. 1896, *53.)

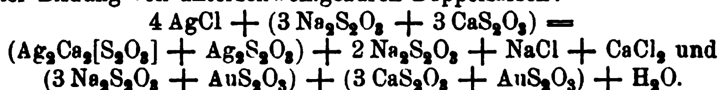
Löslichkeit von Blei und Wismuth in Zink. Mischt man nach W. Spring und L. Romanoff (Z. anorg. 13, 29) geschmolzene Metalle, so beobachtet man, dass einige davon in jedem Verhältniss mischbar sind, eine Scheidung nach dem spec. Gew. erfolgt erst während des Erkaltens. Andere Metalle, wie Blei und Zink, trennen sich, sobald man aufhört, die geschmolzene Mischung zu rühren. Mit steigender Temperatur nimmt jedoch das Mischungsvermögen zu; während z. B. bei einer Mischung von Blei und Zink bei 475° die untere Schicht 91 Proc. Blei und nur 9 Proc. Zink, die obere 2 Proc. Blei und 98 Proc. Zink enthält, ist bei 900° die gegenseitige Durchdringung eine viel vollkommenere, indem bei dieser Temperatur die untere Schicht 59 Proc. Blei und 41 Proc. Zink, die obere 25,5 Proc. Blei und 74,5 Proc. Zink enthält.

Zur Verarbeitung geschwefelter Erze mischt man nach M. Body (D. R. P. Nr. 89 779) das zerkleinerte und gesiebte Erz mit einer passenden Menge des Sulfats, Nitrats, Carbonats oder Hydrats der Alkalien oder alkalischen Erden und mit Kohle, um zunächst in der Masse ein Polysulfuret zu bilden. Diese Masse bringt man in einen Ofen, setzt sie einer passenden Temperatur aus und wirft sie dann in Wasser. Nachdem die Flüssigkeit genügend umgerührt und darauf zur Ruhe gekommen ist, haben sich in derselben zwei Schichten gebildet: eine obere, bestehend aus den gelösten Sulfosalzen, und eine untere dichtere, bestehend aus einer grossen Menge tauben Materials und einem magnetischen Niederschlag. Die obere Schicht enthält den grössten Theil der Metalle. Man decantirt dieselbe und leitet in die Lösung einen Luftstrom, welcher mit der aus dem Ofen entströmenden Schwefligsäure gemischt ist. Es entsteht ein Niederschlag von einfach Schwefeleisen, welcher alle Schwefelmetalle ausser Schwefelantimon und Schwefelarsen enthält. Letztere sucht man durch leichte Zusätze von Kalk in Lösung zu behalten. — Durch eine neue Decantation oder Filtration scheidet man die Arsengruppe von den anderen Metallen, welche sich in dem im Gegensatz zu der anfänglich verwendeten Masse sehr verminderten Volumen des Schlammes in concentrirtem Zustande befinden. Dieser Schlamm, der fast alles Gold und Silber enthält, kann in bekannter Weise durch Verbleiung und Cupellation weiter behandelt werden, um die Edelmetalle zu erhalten. Arsen und Antimon, welche in der basischen abgegossenen Flüssigkeit vollständig gelöst sind, scheiden sich bei längerem Stehenbleiben von selbst aus. Man kann diese Ausscheidung auch durch Einführung von Säuredämpfen beschleunigen. Der magnetische Satz kann Gold nur in geringer Menge mitführen, jedoch genug, um das zu gewinnende Gold zu entfernen. Zur Entfernung dieser letzten Spuren wendet man Chlor, Cyanür oder Brom nach einer der bekannten Methoden an.

Verflüchtigung des Silbers beim chlorirenden Rösten. Nach L. D. Godshall (Transact. Febr. 1896) betrug der Röstverlust im Flammofen 0,7 bis 8 Proc. Silber, im Stetefeld'schen Ofen 7 bis 11,6 Proc., in der Muffel 29 bis 70 Proc. Silber.

Kochsalz- und Hyposulfitlaugerei nach dem Verfahren von E. Bittsanszky auf der Extractionshütte zu Kapnik in Ungarn beschreibt S. Kurovszky (Berghzg. 1896, 373). Die zur Verarbeitung aus dem Kapnikbányaer Bergwerke kommenden Erze enthalten Gold, Silber, Kupfer, Blei, Zink, Antimon u. s. w. an Schwefel gebunden. Die Bergwerke in Kapnik lösen alle ihre Producte, die nicht über 10 Proc. Blei enthalten, zum Laugewerk ein, durch welches besonders die zinkhaltigen und silberarmen Erze verwerthet werden sollen, während dem Schmelzbetriebe die bleihaltigeren Producte und reine schwefelhaltige Schliege mit den Silbererzen zugetheilt werden. Die Kapniker Bergwerke lösen jährlich zum Auslaugen etwa 2000 t Bergwerksproducte ein, und zwar 900 bis 1000 t Silbererze und 900 bis 1000 t schweflige Schliege. Erstere enthalten durchschnittlich 0,058 k Goldsilber, 11 Proc. Blende und 20 Proc. Lech (Pb, Cu, Au in so geringer Menge, dass ihr Werth nicht einmal die Kosten des Probirens deckte), letztere 0,056 k Goldsilber, 0,05 Proc. Kupfer, 26 Proc. Blende, 5 Proc. Blei und 70 Proc. Lech. — Zum chlorirenden Rösten eignet sich am besten ein Verhältniss gleicher Mengen des milden schwefligen Schliegmehles und des etwas grobkörnigeren Silbererzes. Der Lechgehalt der Beschickung von 45 Proc. genügt reichlich zur Kochsalzzersetzung und gestattet die Anwendung des Bóde'schen Selbstheizungsofens mit fast vollständigem Ausschluss von Brennstoff. Die Röstverluste wechseln je nach dem Zinkgehalte der Erze, der Zeitdauer des Röstens und der Temperatur; der Silberverlust ist um so grösser, je ärmer das Erz an Silber und je reicher an Zinkblende, indem flüchtige Producte Silber mit fortreissen. Ein Bleigehalt ist schädlich, indem sowohl Schwefelblei als auch Bleisulfat ein Sintern hervorbringen und Schwefelblei mit Sulfat sich zu Blei umsetzt, welches die Knotenbildung noch mehr befördert, auch nehmen sich verflüchtigendes PbS, PbO und $PbCl_2$ Silber mit fort. Die Anwesenheit des Kupfers ist erwünscht, indem dessen Chlorid zum Chloriren von Gold und Silber beiträgt. Die feuchtangelieferten Erze werden auf dem eisernen Deckel der Flugstaubkammern der Röstöfen getrocknet, um die Bildung von Schwefelsäure und Salzsäure zu vermeiden, welche den Röstofen stark angreifen würden. Die getrocknete Mischung wird gesiebt, die Siebgröbe verrieben und mechanische Beimengung (Holz, Ziegel u. s. w.) entfernt. Zur Röstung nimmt man 16 Proc. Kochsalz, wovon 6 Proc. mit dem Siebfeinen aufgegeben werden, 6 Proc. auf das vierte Arbeitsfeld des selbstheizenden Ofens zu dem in Röstung befindlichen Mehle und 2 Proc. nebst 1 Proc. Braunstein zum Nachchloriren des Röstgutes vor dem Ausziehen desselben zugefügt werden. Zur Chlorirung von Gold und Silber trägt gebildetes Chlor bei, salzsaures

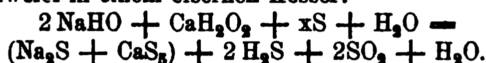
Gas sucht man aus angegebenem Grunde möglichst zu vermeiden. Chlorsilber, nur bei grösserer Hitze flüchtig, wird aber schon bei niedrigerer Temperatur durch flüchtige Chloride von Pb, Cu, Sb u. s. w. mit fortgerissen, was Flugstaubkammern bedingt. Das entstehende Goldchlorid zersetzt sich leicht in freies Chlor und eine chlorärmere Verbindung, verflüchtigt sich leicht, besonders bei rascher Abkühlung, zersetzt sich dann in kälteren Regionen in chlorärmere Verbindungen und diese wieder in Gold und freies Chlor. — Das Rösten findet am zweckmässigsten zunächst im Bóde'schen selbstheizenden Ofen zur theilweisen Chloration, dann die endgültige Chloration mit dem gesiebten Röstgut und dazu gemischten gemahlenen Knollen im Flammofen statt (10 bis 12 hk in 3 bis 4 Stunden), wobei die Röstkosten bedeutend herabgedrückt sind und ein besseres Metallausbringen erreicht wird, und zwar ein gleiches von Gold und Silber von 94,65 Proc. Behufs Nachchlorirung fügt man zum Erz noch 2 Proc. Kochsalz und 1 Proc. Braunstein und lässt dasselbe in gedeckten Gruben langsam abkühlen. — Das Laugen geschieht zunächst mit Kochsalzlauge, dann des Rückstandes mit unterschwefligsaurer Natrium-Calciumlauge; erstere extrahirt das Kupfer vollständig, dagegen Gold, Silber und Blei nur unvollständig, während die Silber- und Goldverbindungen von letzterem Reagens vollständiger aufgenommen werden, unter Bildung von unterschwefligsauren Doppelsalzen:



$$4\,AgCl + (3\,Na_2S_2O_3 + 3\,CaS_2O_3) =$$
$$(Ag_2Ca_2[S_2O_3] + Ag_2S_2O_3) + 2\,Na_2S_2O_3 + NaCl + CaCl_2 \text{ und}$$
$$(3\,Na_2S_2O_3 + AuS_2O_3) + (3\,CaS_2O_3 + AuS_2O_3) + H_2O.$$

Bei der Laugerei mit Kochsalzlösung wird der grösste Theil der an Chlor gebundenen Metalle zur Lösung gebracht. Die Lösung ist am vollkommensten bei 20 bis 22° B. der Lauge und um so vollkommener, je heisser dieselbe ist. Nach 4tägigem Laugen hält der Rückstand noch 0,012 bis 0,016 k Goldsilber in 100 k, etwa 24 bis 32 Proc. der heraufgebrachten Menge. Diese ist an Gold bedeutend reicher, als das heraufgebrachte Goldsilber. 1 *l* Kochsalzlauge enthält bei 25° und 22° B. 26 Proc. Chlornatrium bei 1,1952 k absolutem Gewichte. 1 Th. Chlorsilber wird nach Schnabel von 68 Th. gesättigter Kochsalzlösung aufgenommen; nach Vogel löst 1 *l* Lauge 0,950, nach Hahn und Curtis 1,27 g Chlorsilber. Sobald die hauptsächlich mit Natriumsulfat verunreinigte Lauge im Liter etwa 1,8 k wiegt, muss die Lösung gereinigt oder eine neue genommen werden. Bei längerem Stehenlassen in der Kälte krystallisirt Na_2SO_4 aus, $ZnCl_2$ bleibt in der Lauge. — Unterschwefligsaures Natrium-Calcium ist ein besseres Auflösungsmittel für Gold. Mit demselben wird 2 Tage gelaugt und der Rückstand nach genommener Probe mit 0,001 bis 0,003 k Goldsilber in 100 k auf die Halde geschafft. Lässt man die Lauge von den Kästen abfliessen, so bleibt auf dem Rückstande eine gelbe Decke von basischen Eisensalzen, die 0,028 bis 0,040 k Goldsilber enthält, abgenommen, getrocknet, mit 5 Proc. Kochsalz in Mengen von 10 bis 12 hk 5 Stunden lang im Flammofen geröstet und ausgelaugt wird. — Zur Darstellung der Hyposulfit-

lauge siedet man mit einer grossen Menge Wasser Aetznatron, gelöschten Kalk und Schwefel in einem eisernen Kessel:



$$2\,NaHO + CaH_2O_2 + xS + H_2O = (Na_2S + CaS_5) + 2\,H_2S + 2SO_2 + H_2O.$$

Bei längerem Stehen an der Luft bildet sich Sulfitlösung:

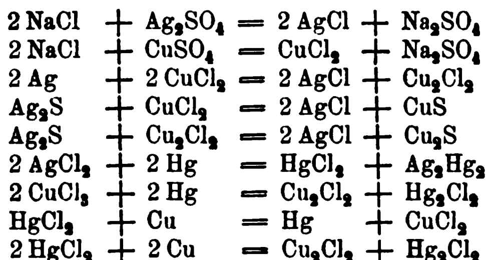


$$Na_2S + CaS_5 + H_2O + O_6 = Na_2Ca(S_2O_3)_2 + 2\,S + H_2O.$$

Beim Rösten in beiden Oefen setzen sich in den Flugstaubkammern und Kanälen etwa 3 Proc. des aufgebrachten Materials als Flugstaub ab, welcher Silber als Chlorid, Oxyd und Sulfat, Gold als Chlorid, Chlorür und Metall, Kupfer als Chlorid, Chlorür, Oxyd und Sulfat, Blei als Chlorid, Oxyd und Sulfat und viel Zink als Chlorid, Oxyd und Sulfat enthält. Derselbe wird mit siedendem Wasser ausgelaugt, aus der Lauge durch Eisen die nutzbaren Metalle ausgefällt, der Cement mit 0,1 bis 0,11 k AuAg, 15 bis 20 Proc. Kupfer und 10 bis 12 Proc. Blei, sowie der Laugereirückstand mit 15 bis 16 Proc. Blei, 0,070 bis 0,075 k AuAg (mit 0,040 k Au) an die Schmelzhütte abgegeben. Das Ausbringen beträgt im Cement 2 Proc., in den Rückständen 65 bis 70 Proc. — Aus der Kochsalzlösung werden durch Eisen Silber, Kupfer, Gold und Blei metallisch niedergeschlagen, und es beträgt das Ausbringen in Cement 1 Proc. mit 2,265 k AuAg (0,0013 k Au), 18 bis 20 Proc. Kupfer und 15 bis 16 Proc. Blei. Der Cement wird wöchentlich gesammelt, getrocknet und beim Schmelzhüttenwerk eingelöst. Aus der Sulfitlauge scheidet man die Metalle mittels Schwefelnatrium-Schwefelcalcium als Sulfide aus, bringt im Niederschlage 1 Proc. aus mit 1,300 k AuAg (0,01 bis 0,012 k Au) und 4 bis 5 Proc. Blei; der Niederschlag wird alle 2 Wochen aus den Fällgefässen herausgenommen, getrocknet und an die Schmelzhütte abgegeben. — Diese Producte werden im Schmelzhüttenwerke in armes Werkblei eingetränkt, wobei 25 bis 30 Proc. ihres Goldsilbergehaltes ins Blei mit 1 bis 2 k Goldsilber gehen, während 70 bis 75 Proc. im Abzuge mit 0,6 bis 0,7 k bleiben, welcher mit seinen bleihaltigen Producten mit wenig Zusatz von Quarz und Eisen dem Abzugschmelzen unterworfen wird, wobei Reichblei mit 0,4 bis 0,5 k Goldsilber und Stein mit 25 bis 30 Proc. Kupfer, 8 bis 10 Proc. Blei und 0,08 bis 0,1 k Goldsilber erfolgen. — An Apparaten sind in der Laugerei vorhanden: 1) 18 selbstheizende Oefen in 6 Gruppen, aus deren jeder alle 50 Minuten das Röstgut von 1 hk kommt; in 24 Stunden werden 28 hk 80 k trockenes Material aufgearbeitet. Bei 2 Flammöfen beträgt das Gewicht einer Post je 10 hk, während 4 Stunden geröstet, so dass in 24 Stunden 6 Chargen = 60 hk ausgebrannt werden können. 2 Schornsteine von 17 m Höhe dienen für die Röstöfen. 20 Stück Kühlgruben mit je 12 cbm Inhalt. — 2) 20 Stück Auslaugekästen von je 12,25 cbm Inhalt und 30 hk Chargengrösse. — 3) 462 Stück kreisrunde, Eisen enthaltende Cementirwannen aus Steinzeug von 0,5 m Durchmesser und 0,6 m Höhe = 117 *l* Inhalt, mit einem 0,2 m nach aufwärts gerichteten, beinahe bis zum Boden reichenden, für den Abfluss bestimmten Bleirohre von 0,03 m Durchmesser versehen; die Gefässe sind in 33 Gruppen

neben- und untereinander aufgestellt, jedes mit 1,6 hk altem Eisen, zusammen mit 739 hk. Ferner 12 Stück je 960 k altes Eisen enthaltende, 0,4 m breite, 0,4 m tiefe und 4 m lange Cementirtröge von 0,64 cbm Inhalt, wegen des schlängelnden Flusses der Lauge mit Fächern versehen; jährlicher Eisenverbrauch 15 Proc. — 4) 65 Stück Laugekästen aus Eichenholz, mit starken Eisenreifen umgeben, von 1,3 m Höhe und 1 m Weite = 1,02 cbm Inhalt zur Laugung mit Hyposulfit und zur Fällung mit Sulfidlauge. Zwölf ähnliche Bottiche dienen zum Halten der frisch bereiteten Sulfidlauge um die Fällbottiche. — 5) 2 Cementsetzkästen, 15 Präcipitat-Setz- und Filtrirkästen, ferner Sammelbassins für die Laugen, Pumpen, Salzmahlmühle, 1500 m langes Kanalnetz als Laugenleitung u. a.

Tina-Amalgamation. Nach P. Blanca (Eng. Min. 60, 586) finden folgende Reactionen statt:



$$2\,NaCl + Ag_2SO_4 = 2\,AgCl + Na_2SO_4$$
$$2\,NaCl + CuSO_4 = CuCl_2 + Na_2SO_4$$
$$2\,Ag + 2\,CuCl_2 = 2\,AgCl + Cu_2Cl_2$$
$$Ag_2S + CuCl_2 = 2\,AgCl + CuS$$
$$Ag_2S + Cu_2Cl_2 = 2\,AgCl + Cu_2S$$
$$2\,AgCl_2 + 2\,Hg = HgCl_2 + Ag_2Hg_2$$
$$2\,CuCl_2 + 2\,Hg = Cu_2Cl_2 + Hg_2Cl_2$$
$$HgCl_2 + Cu = Hg + CuCl_2$$
$$2\,HgCl_2 + 2\,Cu = Cu_2Cl_2 + Hg_2Cl_2$$

Verfahren von Patera-Russell ist nach Castelnau (Berghzg. 1896, 317) der Amalgamation vorzuziehen. Für 5520 k Erz verbraucht man 1,5 k Natriumhyposulfit, 15 k Kupfersulfat, 15 k Natriumhydrat und 9 k Schwefel. (Vgl. J. 1893, 328.)

Laugerei von Silbererzen. W. G. Waring (Eng. Min. 61, 447) bespricht den Einfluss verschiedener Beimengungen auf die Löslichkeit von Chlorsilber.

Schmelzpunkt von Silber, Aluminium, Gold, Kupfer und Platin bestimmten S. W. Holmann, R. Lawrence und L. Barr (Techn. Q. 9, 24) thermoelektrisch:

Aluminium	660°
Silber	970
Gold	1072
Kupfer	1095
Platin	1760

Gold.

Gold im Meerwasser. Nach Versuchen von A. Liversidge (Berghzg. 1896, 212) enthielt 1 cbm Meerwasser an der Küste von Neusüdwales bis 1 grain (65 mg) Gold. Darnach enthält der ganze Ocean etwa 100 000 000 t Gold. Unter jetzigen Verhältnissen ist es kaum

möglich, diesen Goldgehalt mit Vortheil zu gewinnen, obgleich er als Nebenproduct bei der Darstellung von Salz, Brom u. s. w. erfolgen würde. Dieser enorme Goldgehalt ist aber sehr gering im Verhältniss zu dem Goldgehalte in Seifen und krystallinischen Gesteinen. Das Gold wurde auf die Weise bestimmt, dass man mehrere Liter Seewasser mit Zinnchlorür zur Trockne verdampfte, den Rückstand mit Blei verschlackte und den Bleikönig abtrieb. Von Silber fanden sich in 1 cbm Seewasser 1 bis 2 grain. (Es ist schon vor einiger Zeit vorgeschlagen, das Gold und Silber aus dem Meerwasser elektrolytisch abzuscheiden. *F.*)

Bildung der Goldlagerstätten. Nach K. v. Kraatz (Z. Geol. 1896, 185) ist das Gold aus seinen Gängen namentlich durch Pyrit und andere Sulfide, in Transvaal anscheinend auch durch organische Stoffe ausgeschieden.

Untersuchung von Goldquarzgängen, besonders die Probenahme bespricht M. Maryanski (Z. Geol. 1896, 189).

Goldbergbau am Monte Rosa wurde Anfangs 1894 eröffnet; 1 t Erz enthält 18 bis 19 g Gold. (Oesterr. Bergh. 1896, 146.)

Goldvorkommen von Witwatersrand ist nach J. Kuntz (Berghzg. 1896, 1) viel reicher, als man geglaubt hat. Er beschreibt die Gesteinsschichten besonders zwischen Johannisburg, Heidelberg und Vaalfluss. Für die Herkunft des Goldes sind drei Hypothesen aufgestellt: 1. Das Gold wurde während der Bildung der Conglomerate vielleicht durch Eisensulfat oder organische Substanzen aus dem Seewasser chemisch gefällt; 2. das Gold wurde gleichzeitig mit der Bildung der Conglomerate in der Seeküste mechanisch niedergeschlagen, ähnlich wie es der Fall ist bei Entstehung von Alluvialgoldlagerstätten, hierauf (durch circulirende Lösungen) aufgelöst und auskrystallisirt entweder während oder nach Bildung der Conglomeratlager; 3. das Gold wurde nach Bildung der Conglomerate in diese eingeführt und bildet einen secundären Bestandtheil der Conglomerate. Letztere Annahme ist die wahrscheinlichere.

Goldvorkommen von Lydenburg, Transvaal, bespricht eingehend J. Kuntz (Z. Geol. 1896, 433).

Gold in Südafrika, besonders Transvaal in Witwatersrand, bespricht Demaret (Rev. univ. 30, 1).

Goldgewinnung in Transvaal bespricht sehr eingehend L. de Launay[1]), zunächst Geographie des Landes, Geologie und Bergbau (vgl. Berghzg. 1896, 204). Die Verarbeitung der Erze umfasst im Allgemeinen folgende Arbeiten:

1) L. de Launay: Les Mines d'Or du Transvaal (Paris 1896).

Scheidung, Zerkleinerung unter Steinbrechern und in Pochwerken:

- Unmittelbare Amalgamation des freien Goldes und Destillation des Amalgams.
- Concentration der Amalgamationsabgänge mit Hilfe von Frue Vanners (eine dem Verschwinden nahe Arbeit und durch eine Aufbereitung mittels Spitzlutten ersetzt).
  - Behandlung des Concentrirten mittels Chloration oder meist Cyanürung.
  - Behandlung der Sandrückstände (taillings) in einem Absatzbassin mittels Cyanürung, nachdem gröberes Korn in Spitzlutten u. s. w. abgeschieden.
    - Behandlung des Goldcyanides mit Zink oder Elektricität.
    - Absetzen der tauben Abgänge.
  - Behandlung der Schlämme durch ein besonderes Cyanürsystem.

Das auf dem Frue Vanner Concentrirte enthält 125 bis 150 g Gold bei einem Gehalte der Erze von mindestens 85 g Gold in 1 t, nur Eisen, Spuren von Nickel, selten Kupfer und nur wenig Silber und wird in einem Flammofen von 15 m Länge geröstet, an dessen Ende sich ein rotirender Herd von 6,70 m Durchmesser (System Butters) befindet, welcher 10 t Erz fasst. Dieser dreht sich neunmal in einer Stunde. Das Röstgut wird gesiebt, die Siebgröbe gepulvert und das oxydische Röstgut (63 t) in einem mit Blei ausgeschlagenen Bottich mit 67 k Braunstein, 80 k Seesalz, 125 k Schwefelsäure und Wasser während zweier Tage bei rotirender Bewegung chlorirt. Aus der filtrirten Lösung wird das Gold durch Eisenvitriol niedergeschlagen. Die Abgänge von der Concentration auf den Frue Vanners geben in Absatzbassins mehr oder weniger feine Sande (tailings) und Schlämme. Aus ersteren wird mittels Cyankaliums das Gold ausgezogen und aus der Lösung dasselbe entweder mittels Zinks oder nach Siemens-Halske's Verfahren auf elektrolytischem Wege (S. 276) billiger abgeschieden, wie nächstehende Zusammenstellung für 1 t ergibt:

	Mit Zink	Durch Elektricität
Handarbeit	2,50 Frcs.	2,50 Frcs.
Cyankalium	2,00	0,60
Kalk	0,10	0,10
Zink	1,10	—
Blei	—	0,15
Eisen	—	0,25
Aetznatron	—	0,50
Kohle	0,30	—
	6,00 Frcs.	4,10 Frcs.

Als neuere metallurgische Verbesserungen werden aufgeführt: 1. Trockene Zerkleinerung der Erze mittels Walzwerkes und directe Cyanirung nach White, wobei kein Pochwasser und Quecksilber erforderlich ist und die Bildung von Tailings und Schlämmen bei der üblichen Concentration vermieden wird, welche letztere etwa 30 Proc. des Erzes bilden und für 1 t an 6 g Gold zurückhalten bei einem Erze

mit 20 g Gold, was 9 bis 10 Proc. des ganzen Goldgehaltes ausmacht. — 2. Behandlung der Schlämme. Nach dem einen Verfahren mengt man eine gewisse Menge Schlämme mit den Tailings; nach einem zweiten, besseren, lässt man die mit Wasser gemengten Schlämme durch eine Trommel und einen Rost gehen, dann durch eine Reihe Spitzlutten mit aufsteigendem Wasserstrom zum Absatz der quarzigen Theile, leitet dann die feinen Sande, durch diese Vorbereitung in drei Sorten nach ihrer Grösse getheilt, in Absatzbehälter, dann in wenig tiefe Bottiche mit Rührarmen zur Behandlung mit Cyankaliumlösung. Das feinzertheilte Gold löst sich rasch, aber es muss noch ein Verfahren erfunden werden, die Goldlösung hinreichend von den Schlammtheilen zu trennen. Im Uebrigen wären noch als Verbesserungen anzustreben die häufigere Anwendung der Elektricität (vgl. S. 276) zur Goldfällung mit Regeneration des Cyankaliums, die Verringerung des Preises des letzteren und in geeigneten Fällen und für gewisse Erze die directe Behandlung mit Cyankalium.

Afrikanische und australische Goldgewinnung und die Goldfelder von Coolgardie bespricht M. B. Zerener (Bergh. J. 1896, 408).

Goldbergbau in Westaustralien. Nach C. Schmeisser (Z. Geol. 1896, 174) nimmt der Goldgehalt der Erzschichten mit zunehmender Tiefe meist erheblich ab. — Weitere Angaben von A. Brand (Berghzg. 1896, 55).

Goldgruben Neuschottlands werden kurz besprochen (Berghzg. 1896, 391); — Goldgruben Südaustraliens nach L. Babu (das. S. 281).

Goldseifen von Canada Jonda, Argentinien, beschreibt J. Valentin (Berghzg. 1896, 217).

Goldfelder von Cripple Creek, Colorado (Berghzg. 1896, 322). Trotz Verbesserung waren die Kosten für geringwerthigere Erze immer noch zu bedeutend; derartiges Gut konnte nur durch Verarbeitung im Gewinnungsgebiete selbst, statt in den fernliegenden Hütten, Erträgnisse liefern. Das gewöhnliche Amalgamirverfahren, das im Grubenbezirke anfangs Anwendung fand, zeigte sich infolge des Tellurgehaltes der Erze unzweckmässig. Es waren etwa 12 Amalgamirpochwerke im Betriebe; sie wurden aber fast alle balb verlassen, da das Goldausbringen nur in seltenen Fällen über 50 Proc. betrug, dagegen häufig bis unter 30 Proc. sank. An Stelle der Pochmühlen führte man in der ersten Jahreshälfte des Jahres 1895 mit sehr gutem Erfolge Chlorir- und Cyanidwerke ein. Erstere Anlagen eignen sich besonders für Erze mit einem Goldinhalte pro Tonne von 15 bis 40 Dollar und darüber; die Cyanidwerke arbeiten recht befriedigend bei Erzen von 8 bis 20 Dollar Gehalt. Bei beiden Processen wird das Erzgut erst geröstet, um Tellur, Schwefel, Arsen und Antimon zu entfernen, und sodann durch Chlor oder Cyankalium ausgelaugt, worauf das gelöste Gold gefällt und schliesslich zu Barren gegossen wird.

Goldlager in Idaho und Nordcalifornien am Snake-River findet sich nach Dan de Quille (Eng. Min. 60, 537) in grosser Ausdehnung unter dem dortigen Lavastrome.

Pochwerks-Amalgamation nach F. Mahlstedt, E. Klein und E. Fischer (D. R. P. Nr. 85496) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Quecksilber im Ueberschusse in den Pochtrog gibt und eine dem Ueberschuss an Quecksilber entsprechende Menge reinen, metallischen Bleies zusetzt, zum Zwecke der Ueberführung des gesammten Amalgams in Schaum (mercury flowers). Durch den Zusatz von überflüssigem Quecksilber und reinem metallischen Blei bildet sich ein Bleiamalgam, welches dieselbe Amalgamationsfähigkeit besitzt wie reines Quecksilber. Die Edelmetalle werden durch dieses Bleiamalgam in gleicher Weise ausgezogen, wie durch Quecksilber allein; mit Hilfe des Bleiamalgams soll es sogar möglich sein, auch die Verbindungen in den Erzen (refractory ores) enthaltener Edelmetalle zu extrahiren. Die bei der Extraction der Erze mittels des Bleiamalgams sich bildenden Doppelamalgame besitzen die Eigenschaft, durch mechanische Zertheilung mit Hilfe der Pochwerksarbeit in schaumartigen Zustand überzugehen. Bei genügender mechanischer Zertheilung kann man daher die Gesammtmenge des entstehenden Amalgams in mercury flowers überführen.

Amalgamirverfahren von E. L. Oppermann (D. R. P. Nr. 86076) besteht darin, dass Quecksilberdampf bei geeigneter Temperatur in Berührung mit feuchtem oder trockenem zerkleinerten Erz gebracht wird, und zwar während oder nach dem Zerstossen oder Zerkleinern desselben. Der Quecksilberdampf wird von einer Retorte her, in welcher das Quecksilber erhitzt wird, zu dem zerkleinerten Erz geleitet, so dass der Quecksilberdampf in Berührung mit dem Erz kommt und die Amalgamation bewirkt wird. Aus dem so erhaltenen Amalgam wird das Gold in bekannter Weise, z. B. durch Elektrolyse, extrahirt. Der Quecksilberdampf kann dabei mit irgend einem geeigneten anderen Dampf oder Gas gemischt werden, z. B. mit Ammoniak o. dgl., wodurch die Amalgamation erleichtert wird, wenn das Gold mit anderen Stoffen bedeckt ist.

Goldlaugerei. Nach F. W. Dupré (D. R. P. Nr. 83975) werden die zerkleinerten Erze in Gefässen mit Siebboden mit einer Lösung bedeckt, welche ungefähr auf 1 Mol. Natriumthiosulfat 2 Mol. neutrales Kaliumchromat und 6 bis 12 Mol. Salzsäure (als HCl) enthält, oder im Liter z. B. 10 g $Na_2SO_3 + 5$ aq, 16 g K_2CrO_4 und 9 bis 18 g HCl oder nur halb so stark u. s. w. Statt Salzsäure kann auch Natriumbisulfat und Chlornatrium genommen werden, desgleichen statt Natriumthiosulfat oder Kaliumchromat andere Salze dieser Säuren. Nach 12 oder mehr Stunden, je nach der Natur der Golderze, wird diese Lösung abgezogen und durch eine Lösung von Schwefelnatrium in Natronlauge (zur Vermeidung der Entwickelung von H_2S), einige Procent jedes Salzes enthaltend, ersetzt. Nach kurzer Frist kann diese Lösung, welche nun alles Gold enthält, abgezogen und das Gold aus derselben auf bekannte

Weise, z. B. durch Zink oder durch Elektrolyse gefällt werden. Die benutzte Chromlösung kann durch Elektrolyse wieder regenerirt und gebildetes Chromoxyd wieder in Chromsäure übergeführt werden, um dann nach Zusatz einer neuen Menge Natriumthiosulfat wieder von neuem benutzt zu werden. Die alkalische Sulfidlösung kann für eine Reihe von Operationen dienen. Auch andere Oxydationsmittel, z. B. Kalium- oder Natriumbichromat, Chromdioxyd, Chlorate oder Bromate u. s. w. mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure und Thiosulfat geben ähnliche Lösungen. (Vgl. Z. angew. 1895, 701.)

Goldlaugerei. F. W. Dupré (D. R. P. Nr. 85 570) hat gefunden, dass eine Lösung von Chromsäure in der Lösung eines Metallchlorids oder Bromids, z. B. NaCl, $MgCl_2$, KBr u. s. w., Gold löst und dabei ohne Einwirkung auf die Metalloxyde ist. Eine solche Lösung kann daher als Ersatz des Chlors bei der Goldextraction aus gerösteten Erzen dienen, wie überhaupt zur Extraction von Gold aus Golderzen oder Golderzrückständen frei von Schwefelmetallen.

Laugerei von Gold und Silber mittels Cyankali. Nach Chemische Fabrik auf Actien (vorm. Schering) (D. R. P. Nr. 85 239) ist festgestellt, dass der Zusatz von Oxydationsmitteln zur Cyankaliumlösung die Auflösung des Goldes unter Umständen befördern kann, und zu diesem Zwecke eine Anzahl von Stoffen empfohlen, z. B. Baryumsuperoxyd, Natriumsuperoxyd, Wasserstoffsuperoxyd, Mangansalze, wie übermangansaures Kali, ferner Mennige, Bleisuperoxyd, Ferricyankalium, unterchlorigsaures Natron u. dgl. Alle diese Mittel haben sich jedoch in der Praxis nicht einbürgern können, theils, weil die Goldauflösung durch dieselben nur sehr spärlich oder nicht genügend beschleunigt wird, theils, weil sie das Cyankalium, das einzige Goldlösungsmittel, zu cyansaurem Kali oxydiren, welches Gold nicht zu lösen vermag, und das Cyankalium damit seiner eigentlichen Bestimmung entziehen, ferner auch, weil sie zum Theil zu kostspielig sind. Stoffe, die nicht auf Cyankalium einwirken, sind z. B. Baryumsuperoxyd, Braunstein, arsensaures Kalium; der Goldlösungsprocess findet durch dieselben aber nur eine geringe Beschleunigung. Körper, welche in Verbindung mit Cyankalium das Gold rascher zu lösen vermögen, sind z. B. Natriumsuperoxyd, Wasserstoffsuperoxyd; sie wirken jedoch auf Cyankalium rasch oxydirend ein und verursachen dadurch grosse Verluste an Cyankalium. Kaliumpermanganat, welches gelegentlich empfohlen wurde, übt eine augenblickliche oxydirende Wirkung auf Cyankalium aus und befördert dabei den Process der Goldlösung nur in geringem Grade. Auch das Ferricyankalium, dessen Verwendung bei dem Extractionsverfahren den Gegenstand des erloschenen Patents Nr. 66 764 bildet, oxydirt das Cyankalium in concentrirten Lösungen mit Leichtigkeit zu cyansaurem Kali. Wenn auch diese Oxydation in verdünnten Lösungen nur langsam von statten geht, so ist doch auch das Ferricyankalium als Mittel zur Beschleunigung des Lösungsprocesses ungeeignet, da es nur wenig Sauerstoff zu liefern vermag (100 k Ferri-

cyankalium entsprechen nur 2,4 k Sauerstoff) und infolge seines hohen Preises den Cyankaliumprocess zu sehr vertheuert. Es wurde nun gefunden, dass die Persulfate einerseits auf Cyankalium nicht oxydirend einwirken, selbst nicht in beliebig concentrirten Lösungen und selbst nicht bei Temperaturen bis zu 45°, andererseits aber im Gemisch mit Cyankalium Gold- und Silbermetall mit ausserordentlicher Leichtigkeit aufzulösen vermögen. (Vgl. Z. angew. 1896, 138.)

Gold- und Silberlösungsmittel derselben Fabrik (D. R. P. Nr. 85 243). Mischt man ein festes Persulfat mit pulverförmigem Cyankalium, so tritt nach einiger Zeit Dunkelfärbung und Geruch nach Blausäure ein. Diese Erscheinung ist darauf zurückzuführen, dass das Persulfat sich allmählich in saures Sulfat zersetzt, und das letztere auf Cyankalium einwirkt. Dass nicht eine etwaige oxydirende Wirkung des Persulfats die Ursache der Zersetzung des Cyankaliums ist, lässt sich direct nachweisen, da Persulfat in wässeriger alkalischer Lösung nicht im Stande ist, auf Cyankalium oxydirend einzuwirken. Den Uebelstand, dass sich eine Mischung von Persulfat mit Cyankalium nicht hält, kann man nach vorliegender Erfindung dadurch vermeiden, dass man das Persulfat durch Zusatz eines Alkali- bez. Erdalkalicarbonats oder -hydrats nicht zur Zersetzung kommen lässt. Es genügen zu dem Zwecke oft schon diejenigen Mengen Kaliumcarbonat, die im käuflichen Cyankalium enthalten sind, um die Mischung beständig zu machen. Zur Herstellung einer derartigen Mischung, welche Gold und Silber mit Leichtigkeit aufzulösen im Stande ist, mischt man 10 Th. Potasche mit 40 Th. Kaliumpersulfat und verreibt hiermit 50 Th. Cyankalium zu einer gleichmässigen Masse. Die so hergestellte Mischung ist sehr haltbar. Mit demselben Vortheil kann man auch festes Alkalihydrat bez. die entsprechenden Erdalkaliverbindungen für die Mischung an Stelle der Potasche verwenden.

Laugerei von Gold und Silber. Dieselbe Fabrik (D. R. P. Nr. 85 244) empfiehlt die Verwendung organischer Nitro- bez. Nitrosoverbindungen zur Beschleunigung des Gold- und Silberextrationsprocesses mittels Cyankali bez. das Verfahren, Gold und Silber aus Erzen mittels Cyankali unter Zusatz organischer Nitro- bez. Nitrosoverbindungen zu extrahiren. Es wirken z. B. Nitrophenol, Nitrobenzol, Dinitrophenol, nitrobenzolsulfosaures Natron, Nitroglycerin u. s. w. auf Cyankalium in wässeriger Lösung beim Stehen nicht ein; dagegen wird die Fähigkeit des Cyankaliums, Gold und Silber zu lösen, durch diese Zusatzmittel ganz bedeutend erhöht. Von einem Goldblech von 0,11 g Gewicht wurden nach zweitägigem Stehen in einer Cyankaliumlösung, der Nitrobenzol zugesetzt war, 88 Proc. des Goldes weggelöst, in Cyankaliumlösung allein dagegen nur 2 Proc. Nahm man an Stelle des Nitrobenzols nitrobenzolsulfosaures Natron, so wurde in derselben Zeit ungefähr die gleiche Menge gelöst wie durch Nitrobenzol. In derselben Weise verhalten sich die Nitrophenole, Dinitrophenole, die Sulfosäuren derselben und deren Salze, Nitronaphtalin, Nitronaphtalinsulfosäure, Nitronaphtol-

sulfosäure, Nitroglycerin und überhaupt organische Nitroverbindungen. Ebenso vermögen auch Nitrosoverbindungen, wie z. B. Nitrosonaphtol, die Auflösung von Gold und Silber zu beschleunigen. — Für die Praxis kommen natürlich in erster Linie die am billigsten herzustellenden Verbindungen in Betracht. Es sind dies z. B. nitrobenzolsulfosaure Salze, Nitrokresole, Nitrokresolsulfosäuren, die nitrirten Derivate von Sulfosäuren der Abfallproducte von der Naphtalin-, Anthracen-, Phenanthren-Fabrikation, ferner auch z. B. Nitroglycerin. Zweckmässig setzt man bei der Extraction Alkalicarbonat oder Alkalihydrat zu. Die Extraction von Gold und Silber aus Erzen gestaltet sich hierbei in derselben Weise, wie seither bei alleiniger Anwendung von Cyankalilösungen, nur dass vor oder während des Extractionsprocesses eine Nitro- bez. Nitrosoverbindung oder ein Gemisch derselben hinzugesetzt wird.

Cyankaliumlaugerei für Edelmetalle. M. Crawford (D. R. P. Nr. 86075) empfiehlt eine Lösung von Cyanid und cyansauren Salzen mit nachfolgender elektrolytischer Fällung. Man nimmt z. B. eine gewöhnliche Cyanidlösung; eine solche von Cyankali ist für gewöhnlich am zweckmässigsten. Die Stärke der Lösung richtet sich nach der Art des zu behandelnden Erzes, indessen wird im Allgemeinen eine etwa 1proc. Lösung vorzuziehen sein. Dieser fügt man alsdann cyansaures Kali hinzu. Mit der so zubereiteten Lösung wird das gepulverte goldhaltige Erz ausgelaugt. Während bisher das der Cyanidlösung beigegebene Golderz viele Tage lang umgerührt werden musste, ehe das Edelmetall vollständig aufgelöst war, wird durch die Beigabe des cyansauren Salzes die Auslaugung so beschleunigt, dass dieselbe in etwa einer Stunde von statten geht. — Der gleiche Erfolg wird dadurch erreicht, dass man einen entsprechenden Theil der Cyanidlösung in cyansaures Salz verwandelt. Man bedient sich zur Umwandlung eines Theiles der Cyanidlösung in ein cyansaures Salz vorzugsweise der elektrolytischen Behandlung, bei welcher diese Umwandlung am positiven Pole vor sich geht. Bei der praktischen Ausübung dieses Verfahrens verwendet man ein elektrolytisches Gefäss mit zwei durch eine durchlässige Scheidewand von einander getrennten Abtheilungen, oder man kann auch statt einer das Gefäss durchquerenden Scheidewand in dieses ein kleineres Gefäss von durchlässigem Material einsetzen. In der grösseren von den beiden Abtheilungen befindet sich eine Kohleanode und in der kleineren eine eiserne oder kupferne Kathode; indessen kann die Zusammenstellung der Elektroden auch eine andere sein. Nachdem man beide Abtheilungen mit Cyankalilösung gefüllt hat, lässt man den Strom ununterbrochen hindurchgehen. Wenn die Lösung den geeigneten Zustand erreicht hat, was man durch Entnahme von Proben feststellen kann, wird die Lösung aus der betreffenden Abtheilung herausgelassen und zum Auslaugen verwendet. Statt der Cyanidlösung kann man in der Kathodenabtheilung auch andere Lösungen, wie beispielsweise eine solche von schwefelsaurem Natron verwenden. Nach beendigter Auslaugung des Erzes mit der Cyanidlösung werden die Gangmasse und die

Lösung selbst aus dem Auslaugegefäss wieder abgelassen. — Das Cyanidverfahren hat man bisher gewöhnlich auf die sog. armen Schlämme (tailings), d. h. auf die bereits vorher dem Amalgamirverfahren unterworfene Gangmasse zur Anwendung gebracht, da das Amalgamirverfahren sich bekanntlich sehr gut eignet, um die grösseren Goldtheilchen auszuscheiden, während dasselbe weniger wirksam als das Cyanidverfahren die mikroskopisch kleinen Theilchen, das Schwimmgold oder das in den Concentraten enthaltene Gold beeinflusst. Es empfiehlt sich, diese Reihenfolge der Behandlung umzukehren, indem man zunächst das gepulverte Erz, wie dasselbe aus der Grube kommt, in beschriebener Weise mit einer Cyanidlösung auslaugt und dann erst dem Amalgamirverfahren aussetzt. Man lässt also die Gangmasse sammt der Lösungsflüssigkeit aus dem Auslaugebehälter in einen Amalgamirbehälter abfliessen, um in dieser die grösseren Goldtheilchen, die sich bei dem Cyanidverfahren überhaupt nicht, oder doch nicht in der kurzen Zeit seiner Anwendung auflösen, auszuscheiden. Diese Ausscheidung der grösseren Theilchen mittels des Amalgamirverfahrens wird durch die vorherige Behandlung des Erzes mit Cyanidlösung erheblich erleichtert, weil die Aussenflächen der Goldtheilchen unter dem Einfluss der Lösungsflüssigkeit blank und rein geworden sind und die Theilchen in diesem Zustande vom Quecksilber leichter angegriffen werden. Nachdem die Gangmasse und die Lösung über die Amalgamirfläche gelangt sind, werden die armen Schlämme auf mechanischem Wege von der Lösung geschieden. Letztere wird in dem Behälter gelassen, in welchem man nunmehr das Gold auf elektrolytischem Wege aus der Lösung ausscheidet. Hierauf lässt man die übrig gebliebene Cyanidlösung in einen Sammelbehälter abfliessen, aus dem man sie zur nochmaligen Verwendung zum Auslaugen entnimmt. — Bei Ausführung des Verfahrens in der Weise, dass zu der Cyanidlösung cyansaures Salz hinzugefügt oder die Lösung selbst zum Theil in cyansaures Salz verwandelt wird, ist, wie leicht erklärlich, vor geschehener Auslaugung der nöthige Ueberschuss an Sauerstoff in dem cyansauren Salze vorhanden. Wenn aber das Gold aufgelöst und ein doppeltes Cyanid, d. h. Cyangold und Cyankali, gebildet worden ist, dann ist der Sauerstoff in Form von Aetzkali oder in Form eines ähnlichen Oxydes der betreffenden zur Verwendung gelangten Base in entsprechender Menge vorhanden. Nachdem alsdann die elektrolytische Scheidung stattgehabt hat, findet sich der Sauerstoff wieder im cyansauren Salze:



$$3\,KCN + KOCN + 2\,Au = 2\,KAu(CN)_2 + K_2O.$$

Obgleich nun die in beschriebener Weise bereitete und angewendete Lösung beständiger als irgend eine von den bisher angewendeten Lösungen ist, so lässt es sich doch nicht vermeiden, dass die Lösungsflüssigkeit im Verlaufe des Verfahrens durch die Vorgänge des Auslaugens, Amalgamirens und Scheidens bis zu einem gewissen Grade degenerirt. Diese Wirkung kann man indessen dadurch leicht wieder ausgleichen, dass man in den oben erwähnten Sammelbehälter von Zeit zu Zeit kleine

Mengen Cyanids einführt und die darin befindliche Lösung der Einwirkung des positiven Poles eines elektrischen Stromes aussetzt. Indessen ist es bequemer, den Sammelbehälter selbst durch eine durchlässige Scheidewand in eine Anoden- und eine Kathodenkammer zu zerlegen und dauernd mit elektrischen Stromanschlüssen zu versehen. In der Anodenkammer wird dann die Cyanidlösung von vornherein, vor ihrer Verwendung zum Auslaugen, der elektrischen Behandlung unterworfen und kehrt nach jedesmaliger Vollendung ihres Kreislaufes in diese Kammer zurück, um darin von Neuem aufgefrischt zu werden.

Lösungsmittel für Gold. Nach G. J. Atkins (D. R. P. Nr. 86 098) wird ein Gemisch von 1 Th. Ferrocyankalium und 2 Th. Chlornatrium geschmolzen. Sobald ein beträchtliches Aufwallen der Masse eintritt, muss die Schmelze in Formen oder sonstige Aufnahmebehälter gegossen werden. Die Schmelztemperatur ist möglichst niedrig zu halten, um Verluste durch Verflüchtigung zu vermeiden. Es empfiehlt sich, eine geringe Menge Kohle vor oder während der Schmelzung zuzufügen, um jede Zersetzung des Cyans zu verhindern. Die erhaltene feste Verbindung gibt, in Wasser gelöst, ein vorzügliches Lösungsmittel für Gold und Silber. Dieselbe kann auch für photographische Zwecke als Fixirmittel an Stelle von Cyankalium verwendet werden, ferner für elektrolytische Zwecke als Elektrolyt in elektrometallurgischen Processen.

Ausziehen goldhaltiger Erze durch Cyanidlaugen. Nach Goerlich & Wichmann (D. R. P. Nr. 88 201) wird die Wirkung des Zusatzes von Persulfat durch Ferrocyan oder Ferricyan wieder aufgehoben, durch Zufügung eines Halogensalzes aber befördert, wie nachfolgende Versuche zeigen:

1. 100 cc einer $^1/_4$proc. Cyankaliumlösung lösten im Mittel in einer Stunde 0,0072 g Gold.

2. 100 cc einer Lösung mit 0,37 g Cyankalium und 0,22 g Ammoniumpersulfat (halogenfrei) lösten im Mittel 0,0236 g Gold, also etwa dreimal so viel als bei Anwendung von Cyankalium allein.

3. Die Lösung enthielt 0,37 g Cyankalium, 0,22 g Ammoniumpersulfat und 0,1 g Ferrocyankalium. Gelöst im Mittel 0,0085 g Gold, also nicht viel mehr als bei Anwendung von Cyankalium allein.

4. Die Lösung enthielt 0,37 g Cyankalium, 0,22 g Ammoniumpersulfat und 0,1 g Ferrocyankalium unter Zusatz von 0,01 g bis 0,1 g Chlorkalium mit oder ohne Ferrocyankalium.

Gold gelöst im Mittel 0,06 g, also $8^1/_2$mal so viel als bei Anwendung von Cyankalium allein, und über $2^1/_2$mal so viel als bei Anwendung von Cyankalium und Persulfat ohne Chlorkalium. Jod- und Bromkalium wirken noch besser.

5. Die Lösung enthielt 0,37 g Cyankalium, 0,22 g Ammoniumpersulfat und 0,1 g Ferrocyankalium, aber 0,01 bis 0,1 g Fluorkalium, mit oder ohne 0,1 g Ferrocyankalium.

Gold gelöst im Mittel 0,115 g.

Fällen von Gold und Silber aus ihren Lösungen in Cyankalium. Nach M. Netto (D. R. P. Nr. 88 957) wird die Lösung der Edelmetalle, welche Silber bez. Gold als Alkalisilbercyanid bez. Alkaligoldcyanür enthält, mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction

versetzt. Dabei wird Chlorsilber abgeschieden, während das Gold in Lösung bleibt. Für Silber z. B.:



1. $AgK(CN)_2 + 2HCl = 2HCN + KCl + AgCl$.



2. $KCN + HCl = HCN + KCl$.

Da die Lösung stets Cyanalkali im Ueberschuss enthält, so erleidet dieses beim Zusatz von Salzsäure Zersetzung, wie Gleichung 2 ausdrückt. Der Niederschlag, welcher aus Silberchlorid besteht, wird abfiltrirt, gewaschen und nach einer der üblichen Methoden weiter verarbeitet. Das Filtrat vom abgeschiedenen Chlorsilber, welches das Gold gelöst enthält, wird hierauf der Elektrolyse unterworfen, wodurch eine vollständige Abscheidung dieses Metalles an der Kathode unter Entwickelung von Wasserstoff erzielt wird. Es ist darauf zu achten, dass die zur Elektrolyse verwendete Lösung eine genügende Menge Salzsäure enthält. Als Kathoden sind am besten solche aus Gold zu verwenden; sie können auch aus Platin oder aus Kohle hergestellt werden. Die vom ausgeschiedenen Golde getrennte Flüssigkeit wird nun mit ätzendem Alkali bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt:



3. $HCN + KOH = H_2O + KCN$.

Fällen von Edelmetallen aus Lösungen in Chlor, Cyankalium u. dgl. geschieht nach International Chemical Reduction Company (D. R. P. Nr. 87005) dadurch, dass man das Edelmetall aus der Lösung fällt, indem man diese letztere durch ein Filter oder durch mehrere Filter nach einander gehen lässt, die aus gekörnter Holzkohle bestehen, welche mit einem neutralen Sulfat (Aluminiumsulfat, Ferrosulfat) getränkt ist. Man erzielt so angeblich eine vollständigere und raschere Fällung. Man zerkleinert die Holzkohle zu Körnern von beiläufig Schrotgrösse und scheidet allen Staub sorgfältig ab. Die Körner sättigt man mit einer Lösung von Aluminium-, Eisen-, Zink- oder Kupfersulfat. Man benutzt am besten zwei oder mehr Lagen des Filtrirmaterials mit von oben nach unten wachsender Korngrösse. Es ist z. B. zweckmässig, 3 Lagen von je etwa 10 cm Stärke zu verwenden. Die Körner der obersten Lage haben etwa 1,5 mm Durchmesser, jene der zweiten etwa 3 mm und die der dritten 6 mm Durchmesser. — Für Gold ist Aluminiumsulfat am geeignetsten und für Silber Eisensulfat; sind beide Metalle im Erz vorhanden, so können diese Sulfate entweder zusammen oder in aufeinander folgenden Filtern benutzt werden. In allen Fällen macht man die Sulfate neutral, am besten durch Zusatz von Natriumsilicat. Die getränkte Holzkohle wird getrocknet und bis zur Rothglut erhitzt. Nach dem Abkühlen ist sie zur Herstellung der Filter bereit. Lässt man die Flüssigkeit durch das Filter laufen, so wird das Edelmetall in der Kohle abgelagert, die Flüssigkeit bleibt im Uebrigen unverändert, und es entsteht kein Cyanidverlust. Es ist vorzuziehen, zwei oder mehr Filter nacheinander zu benutzen. Wenn das Filter hinreichend viel Edelmetall aufgenommen hat, wird letzteres ausgeschmolzen.

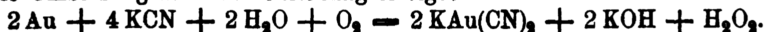
Zur Extraction von Edelmetallen aus ihren Erzen wird nach J. Hood (D. R. P. Nr. 89818) das Erz mit einer Lösung be-

handelt, welche neben einem Cyanalkali ein Salz oder eine Verbindung eines minder edlen Metalles enthält, welches minder edle Metall durch das edle Metall aus seiner Verbindung verdrängt und ausgefällt wird, während das edle Metall in Lösung geht. Wird Gold oder natürliches Golderz mit Lösungen von Quecksilber- oder Bleisalzen behandelt, so wird das Gold sehr leicht gelöst, während gleichzeitig das unedle Metall gefällt wird. Quecksilber ist für den vorliegenden Zweck dem Blei vorzuziehen, weil Blei einen festen Ueberzug auf den Goldtheilchen bildet, der die weitere Auflösung des edlen Metalles verzögert, während Quecksilber beim Ausfällen auf den Goldtheilchen flüssig bleibt und die auflösende Wirkung der benutzten Lösung kaum oder gar nicht verzögert. Zur Herstellung einer solchen Lösung nimmt man das Cyanid, Sulfat, Chlorid oder Oxyd des Quecksilbers oder eine andere in einem Cyanalkali lösliche Quecksilberverbindung und löst diese Quecksilberverbindung in einem geeigneten Cyanalkali, am besten Cyankalium oder Cyannatrium, oder einem Gemenge der beiden auf. Es wird auch in der Praxis ein Aetzalkali oder ein Alkalicarbonat, am besten Aetznatron, zugesetzt. Ist das Materiel für die Ausfuhr bestimmt, so lässt man alle unlöslichen Stoffe absetzen und dampft die klare Lösung bis zur Trockne ein. Ein derartiges Gemenge besteht aus 2 Th. Cyankalium oder der äquivalenten Menge Cyannatrium, 1 Th. Quecksilberchlorid oder der äquivalenten Menge Sulfat oder eines anderen Quecksilbersalzes, und $^1/_2$ bis 2 Th. Aetznatron.

Cyanidprocess bei Verarbeitung der Golderze Neu-Schottlands bespricht R. W. Lodge (Techn. Q. 1896, 389); 1proc. Cyankaliumlösung ist wirksamer als 0,5proc.

Den jetzigen Stand der Goldgewinnung in Transvaal bespricht anschaulich C. Goepner (Z. angew. 1896, 248), besonders auch das Cyanidverfahren.

Chemie des Cyanidverfahrens. Nach G. Bodländer (Z. angew. 1896, 583) ist die Gegenwart des Sauerstoffes für die Auflösung nöthig, es entstehen aber bei derselben nicht nur Kaliumgoldcyanür und Aetzkali, sondern es tritt dabei auch Wasserstoffsuperoxyd auf, indem die Umsetzung nach der Gleichung erfolgt:



$$2\,Au + 4\,KCN + 2\,H_2O + O_2 = 2\,KAu(CN)_2 + 2\,KOH + H_2O_2.$$

Die Hauptmenge des Wasserstoffsuperoxyds wird in einem zweiten Process wieder verbraucht, in welchem die Auflösung des Goldes ohne Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft erfolgt:



$$2\,Au + 4\,KCN + H_2O_2 = 2\,KAu(CN)_2 + 2\,KOH.$$

Diese Reactionen folgen einander beständig, so dass sich keine grösseren Mengen Wasserstoffsuperoxyd ansammeln können.

Löslichkeit des Goldes in Cyankaliumlaugen. E. Bock (Berghzg. 1896, 245) findet, dass sich Gold nur dann in Cyankalium auflöst, wenn Sauerstoff zugegen ist, dass ohne Sauerstoff auch dieser Lösungsvorgang undenkbar ist. Er verläuft nach der Elsner'schen Gleichung:



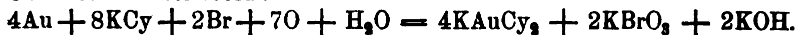
$$2\,Au + 4\,KCy + O + H_2O = 2\,AuKCy_2 + 2\,KOH.$$

Das im Handel vorkommende Cyankalium, welches auch in den Goldlaugereien Anwendung findet, wird durch die Atmosphärilien viel leichter zersetzt als das reine Präparat, so dass seine Wirkung hinsichtlich der Lösungsfähigkeit auf Gold hinter der des reinen Salzes zurückbleibt. Sind nun auch alle Bestrebungen im Cyanidverfahren darauf gerichtet, die Zeitdauer desselben nach Möglichkeit abzukürzen, indem man durch Zusatz von Chemikalien, denen bestimmte Eigenschaften anhaften, nachzuhelfen sucht, so darf dabei die überaus grosse Empfindlichkeit und Unbeständigkeit des Laugenmaterials, des Cyankaliums, nicht aus dem Auge gelassen werden. Gerade die Oxydationsproducte (und um solche wird es sich im Allgemeinen nur handeln können) sind Zuschläge, welche das Cyankalium stark angreifen, daher sei bei Anwendung dieser Hilfsmittel grösste Vorsicht geboten. Wenn man sichtlich bemüht ist, dem Cyankalium den Rang, welchen es in der Goldlaugerei einnimmt, durch Anwendung von Chlor, Brom und deren Verbindungen streitig zu machen, so wird dieses schwer oder kaum zu erreichen sein. Wohl dürfte eine Verquickung beider Verfahren nutzbringend sein und dieser, besonders bei der Verarbeitung von Goldschlämmen, eine nicht unwichtige Rolle zugeschrieben werden.

Cyanidverfahren. Nach Wurtz (Eng. Min. 60, 558) ist der Verlust an Cyankalium durch Einwirkung von Luft und Kohlensäure auf die Laugen nur gering.

Cyanidverfahren ist nach Schneider (Eng. Min. 18. Mai, 1895) nur unter ausnahmsweise günstigen Bedingungen billiger, als die Chloration, aber unter allen Umständen soll es sicherer sein, Chlorationswerke zu betreiben. Chloration kann fast bei allen Erzen erfolgreich angewandt werden, während der Cyanidprocess nur bei einer bestimmten Klasse von Erzen günstige Resultate gibt. In Gegenden, wie Cripple Creek, ist die Anlage für den Cyanidprocess nicht zu empfehlen, weil die Beschaffenheit der Erze sich fast jeden Tag ändert. Es erfordert der Cyanidprocess in den meisten Fällen sorgfältige Ueberwachung von sehr tüchtigen Chemikern, während der chemische Theil des Chlorationsprocesses sehr einfach ist. Schliesslich eröffnen die neueren Verbesserungen in der Darstellung des Chlors auf elektrolytischem Wege die Aussicht, dass der Preis des Chlors bedeutend herunter gehen wird. Einige goldproducirende westliche Staaten haben Ueberfluss an Kohle, Salz und Wasserkräften, welches die wesentlichen Bedingungen für eine billige Darstellung des Chlors sind. (Berghzg. 1896, 67.)

Bromcyanidverfahren zur Goldextraction empfiehlt Mulholland (Eng. Min. 1. Juni, 1895). Unter Zusatz von Brom soll sich Gold viel rascher lösen:



$$4Au + 8KCy + 2Br + 7O + H_2O = 4KAuCy_2 + 2KBrO_3 + 2KOH.$$

Entweder rührt man das Erz beständig um und fügt von Zeit zu Zeit Brom hinzu, bis die entsprechende Menge in die Masse eingedrungen ist, oder man lässt die Lösung durch das Erz in Gegenwart des erforder-

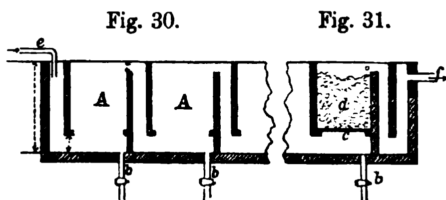
lichen Volums Bromdampf fliessen, oder aber man bläst Luft und Brom in entsprechenden Verhältnissen durch das in der Lösung befindliche Erz. Das Brom kann man wieder gewinnen, nachdem das Gold durch Zink niedergeschlagen ist, indem man die Lösung verdampft und Salzsäure zusetzt.

Die technische Analyse von Cyanidlösungen bei der Goldextraction in Gegenwart von Zink bespricht W. Bettel (Chem. N. 72, 286 und 298). Nachdem er das Verhalten der gelösten Cyanverbindungen Indicatoren gegenüber besprochen hat, gibt er Methoden zur Bestimmung der Cyanide, auch der schwefel- und eisenhaltigen, sowie der organischen Substanz, der Alkalität, der Sulfide und des Ammoniaks an. (Z. angew. 1896, 167.)

Cyanidverfahren in den Vereinigten Staaten beschreibt A. Packard (Transact. Amer. Sept. 1896). Tellurhaltige Erze müssen meist vorher geröstet werden (vgl. Berghzg. 1896, 406). Erze mit viel Schwefel geben im Allgemeinen schlechte Resultate. Laboratoriumsversuche, bei welchen kiesige Erze mit Bromcyan behandelt wurden, gaben gute Resultate. Macgregor hat 93 Proc. Gold aus kiesigen Erzen gezogen, die schwach geröstet und bloss mit Cyankalium behandelt wurden. Derselbe hat ferner gefunden, dass bei Erzen, die nur wenig Kies enthielten und sorgfältig geröstet wurden, der Cyankaliumverbrauch gering war. Das Erz wird fast immer in auf Schienen laufenden Karren in die Auslaugefässer gefahren. Auf manchen Werken befinden sich die Erzbehälter unmittelbar über den Auslaugefässern. Auf einigen Werken sind die Gefässe aus Stahl; in Utah sind die Seiten aus Eisen und der Boden aus Holz; diese Construction ist zu empfehlen. Auf anderen Werken sind die Auslaugegefässe von Fichten-, Cypressen- oder Rothholz gemacht und mit einem Paraffin- oder Asphaltanstrich versehen; zuweilen sind sie ohne Anstrich. Der blinde Boden besteht aus einem Rahmen von Latten oder Brettern mit 2,5 cm grossen Löchern, die mit Jute oder Matten bedeckt sind. Darüber befindet sich zuweilen grobes Segeltuch, besonders wenn das Fass durch Zapfenlöcher entleert wird. Auf einigen Werken wendet man ein Sandfilter an. — Die Auslaugung ist sehr verschieden. Die einleitende Behandlung schliesst den Gebrauch von Kalk, Aetznatron und Natriumdioxyd ein. Wenn Kalk verwandt wird, dann wird er direct mit dem Erze gemischt. In manchen Fällen wird die Masse dann ausgewaschen, bis aller Kalk entfernt ist. Auf anderen Werken wird die Lösung zugleich zugesetzt. In gleicher Weise verwendet man Aetznatron; man setzt dasselbe also entweder mit der Lösung zugleich oder vorher zu und wäscht es dann aus. Eine vorläufige Behandlung mit einer Lösung von Natriumdioxyd soll bessere Resultate geben, als Kalk oder Aetznatron und die zum Auslaugen erforderliche Zeit bedeutend vermindern. Auf manchen Werken führt man die Lösung am Boden des Fasses zu, bis das Erz bedeckt ist. Darauf lässt man mehrere Stunden hindurch die Lösung von oben zu- und gleichzeitig unten am Boden in solcher Menge abfliessen, dass die Ober-

fläche des Erzes immer bedeckt bleibt. Sehr gute Resultate erhält man mit dieser Methode, wenn man die Lösung in den Fässern, nachdem sie das Erz bedeckt hat, einige Zeit stehen lässt, bevor man den Abflusshahn öffnet und die Lösung von oben zutreten lässt. Auf manchen Werken wird die Lösung erwärmt. — Der Gebrauch von Natriumdioxyd in Verbindung mit Cyankalium, bekannt als der Kendallprocess, ist auf einigen Werken eingeführt. Kendall behauptet, dass die besten Resultate erzielt werden, wenn man die frisch bereitete Natriumdioxydlösung zu der Cyanidlösung hinzufügt; viele Chemiker dagegen meinen, dass hierbei viel Sauerstoff verloren gehe und dass es besser sei, das Natriumsuperoxyd trocken mit dem Erze zu mischen. Die einzige angewandte Methode der Goldfällung aus der Lösung ist das Niederschlagen desselben durch Zinkabfälle. Ein Versuch in Arizona, das Gold elektrolytisch auf Bleiplatten niederzuschlagen, ist fehlgeschlagen. Man versucht jetzt auf dem Arizonaer Werke die Fällung mit Zinkstaub (poussière). Fig. 30 u. 31 zeigen Zinkkästen *A*, wie sie gewöhnlich im Gebrauche sind. Der Kasten ist aus 5 cm starken Brettern gemacht, welche gut zusammengefügt und mit Bolzen zusammengeschraubt und mit Paraffinfarbe angestrichen sind; er hat sechs Abtheilungen. Das Sieb *c*, auf welchem die kleinen Abfälle *d* liegen, befindet sich 10 cm über dem Boden.

Fig. 30. Fig. 31.



Im Boden einer jeden Abtheilung befindet sich eine 2,5 cm starke und mit Hahn versehene Röhre *b*, durch welche der Schlamm beim Reinigen abgelassen wird. Die Zinkkästen zu Cripple Creek haben diese Entleerungsrohre an der Seite, und auf dem Mercurwerk sind die Kästen aus Eisenblech gemacht mit hölzernen Scheidewänden, welche festgekeilt sind. Beim Reinigen lassen sich diese Scheidewände leicht entfernen, und die sämmtlichen Schlämme werden zusammengekehrt. Um einen Kasten zu füllen, sind 30 k Zinkabfälle nöthig, und diese schlagen das Gold aus 750 k einer 0,2proc. Lösung in der Stunde nieder. Die Lösung enthält von 0,1 bis 0,8 Unzen Gold in der Tonne beim Eintreten durch *e* in den Zinkkasten und von 0.01 bis 0,05 Unzen beim Verlassen desselben durch *f*. Das Gold in den Waschwässern und schwächeren Lösungen schlägt sich weniger leicht nieder, und es ist eine längere Berührung mit dem Zink erforderlich. Beim Reinigen der Fässer wird das Zink gewaschen, die Schlämme werden gesiebt und das gröbere in die Zinkkästen zurückgethan. — Die Goldschlämme werden, wenn man sie an Ort und Stelle verarbeitet, mit einer Säure, gewöhnlich Schwefelsäure, behandelt. Das Zink wird sorgfältig ausgewaschen und der Rückstand verschmolzen. Einige Werke verschiffen die Schlämme nach Schmelz- oder Raffinirhütten, aber die

Schwierigkeit, eine richtige Probe zu ziehen und die beständigen Differenzen in den Gehaltsangaben haben viele Schmelzhütten veranlasst, keine Schlämme anzukaufen. Zu Gilt Edge, Mont., hat man versucht, die Schlämme durch Chloration weiter zu verarbeiten, aber nur mit theilweisem Erfolge, da man die Rückstände rösten und schmelzen musste, um alles Gold zu erhalten. — Der Verbrauch an Cyankalium wechselt mit dem Charakter des Erzes und hängt wenig von der Gold- und Silbermenge ab. Er schwankt zwischen 1 k auf die Tonne bei den Cripple Creek-Erzen und 0,1 k bei den Gilt Edge-Erzen. Die letzteren sind Idealerze für diesen Process, indem sie keine zersetzten Kiese und die daraus entstehenden Salze zeigen. Saure Erze, selbst wenn im Anfange der Behandlung die Säure neutralisirt wird, verbrauchen mehr Cyankalium als andere. Der Verbrauch davon in den Zinkkästen hängt von der Stärke der Lösung, der Länge der Zeit, in welcher dieselbe mit dem Zink in Berührung bleibt, und von dem Gehalte an anderen Salzen in der Lösung ab. Von einer 1proc. Cyankaliumlösung wurden bei Erzen, die vorher mit unreinem, Thonerde und Magnesia enthaltenden Kalk gemengt waren, 1,5 k Cyankalium auf 1 t Lösung in den Zinkkästen verbraucht. Gewöhnlich ist der Verbrauch bei einer Lösung, die mit 0,2 Proc. Cyankalium in die Kästen tritt, gleich Null. Selten geht der Cyankaliumgehalt der abgezapften Lösung auf 0,17 Proc. herab. Eine Reihe von Versuchen hat gezeigt, dass der Cyankaliumverlust in den Zinkkästen geringer ist, wenn man dem Erze Kalk beimischt, statt die Säure des Erzes mit Aetznatron zu neutralisiren. Der Zinkverbrauch aber ist etwas geringer bei Anwendung von Aetznatron. — Die Kosten des Processes sind nach der Beschaffenheit der Erze sehr verschieden. Auf vielen Werken betragen dieselben mit Einschluss der Zerkleinerungskosten für die Tonne Erz weniger als 2 Doll.; dabei sind die Steuern und Abgaben für Patente ausgeschlossen. Die geringsten Kosten sind zu Mercur, nämlich 0,85 Doll. für die Tonne Erz. Bis jetzt ist es noch keiner Gesellschaft gelungen, die Kosten für die Bearbeitung von Abgängen auf 0,59 Doll. herabzudrücken, wie das in Südafrika der Fall ist. Ein einziges Werk kommt unter sehr günstigen Bedingungen auf 0,69 Doll. Im Allgemeinen erzielen die Werke, welche Abgänge verarbeiten, kein hohes Ausbringen.

Cyanidverfahren. Nach H. van Furman (Transact. Sept. 1896) entstehen beim Rösten von Sulfiden Sulfate, welche Cyankalium zersetzen. Das verwendete Wasser soll möglichst rein sein, da Magnesiumsalze, Kohlensäure und Sulfide Cyankalium zersetzen. Kaolin- und kalkhaltige Erze und solche mit oxydischem Kupfer sind meist ungeeignet.

Kaliumzinkcyanid löst nach J. S. C. Wells (Eng. Min. 60, 585) zwar Gold, aber weniger gut als Cyankalium.

Goldhaltige Pyrite bei der Verwitterung. Nach W. Mietzschke (Berghzg. 1896) zieht sich das gleichmässig als Sulfid vertheilte Gold anscheinend in dem Maasse, als der Pyrit sich in oxy-

disches Product umwandelt, nach der Mitte des Pyrites zu, so dass z. B. der noch aus Schwefelkies bestehende Kern eines zur Hälfte verwitterten Schwefelkieskrystalles den doppelten Goldgehalt zeigen müsste, als der ganze Krystall vor seiner Zersetzung. Geschieht die Zersetzung ungleichmässig oder besitzt der Schwefelkieskörper grössere Unregelmässigkeiten, so findet man thatsächlich in dem völlig zersetzten Kiese zuletzt mehrere Körnchen reinen Goldes, welche sich nicht vereinigen konnten. Gut ausgebildete Pyritkrystalle zeigen dagegen nach ihrer völligen Verwitterung in der Mitte ein Goldkörnchen, das meistens Krystallflächen besitzt.

Gad-Arsenikwerke zu Bovisa in Italien. Nach F. Clerici (Berghzg. 1896, 399) enthält das verarbeitete Erz 34 Proc. Schwefel, 10 bis 12 Proc. Arsen und 0,6 Unzen Gold in der Tonne. Dasselbe wird geröstet, wobei Schwefelsäure und Arsen gewonnen werden, aus den Röstrückständen wird das Gold mit Chlorkalk ausgelaugt.

Eigenschaften des Schwefelgoldes, welches durch Fällen der Chloridlösung mit Schwefelwasserstoff erhalten wird, untersuchte Ditte (Eng. Min. Juni 1895). Die Lösung muss vor dem Einleiten von Schwefelwasserstoff angesäuert werden.

Goldextraction mit Brom. Nach C. Pret u. H. Trachsler (Eng. Min. 62, 295) wird das tellurhaltige Erz geröstet, mit Bromsalzsäure ausgelaugt, das überschüssige Brom mit Schwefligsäure beseitigt und das Gold mit Schwefelwasserstoff gefällt.

Zur Bestimmung von Gold vor dem Löthrohr wird nach J. W. Richards (J. Frankl. Juni 1896) das Metallkorn so lange erhitzt, bis das vorhandene Silber verflüchtigt ist.

Zum Probiren von Golderzen wird nach H. Merrit (Transact. Febr. 1896) die Probe mit Natriumamalgam verrieben und das erhaltene Goldamalgam nach Verflüchtigung des Quecksilbers vor dem Löthrohr geprüft. (Vgl. Oesterr. Bergh. 1896, 166.)

Zink.

Zinkerzvorkommen von Iserlohn beschreibt L. Hoffmann (Z. Geol. 1896, 45).

Die Retorten der oberschlesischen und rheinisch-westfälischen Zinkhütten bespricht Steger (Z. Bergh. 1896, 1). Die oberschlesischen Zinkmuffeln sind mächtige, ziemlich starkwandige Gefässe von ungefähr 200 bis 250 k Gewicht, die 75 bis 100 k Erz und 37 bis 40 k Reductionskohle fassen. Sie sind 36 bis 70 cm hoch, 170 bis 190 cm lang und 20 bis 26 cm breit. Die Wandungen sind an der Oeffnung 30 bis 35 mm stark, nehmen aber nach hinten an Stärke bis zu 50 mm zu. Glasuren der Muffeln werden im Allgemeinen nicht angewandt. Die beizumengenden Thone erhalten gewöhnlich eine Korngrösse von 1 bis 3 mm. Die Scherben und den Schiefer setzt man als ein Gemisch von Grobem (bis zu 9 mm Durchmesser) und Feinem zu, wie es der Kollergang, der meist im Gebrauch ist, liefert. Das grobe

Scharmottekorn erhöht die mechanische Festigkeit der rohen Retorten, was wegen ihrer Schwere nicht ohne Belang ist. Das grobe Korn verhilft aber auch der Retorte zu der günstigen Eigenschaft, schnellen Temperaturwechsel bis zu einem gewissen Grade ertragen zu können, und vermindert wegen der geringeren Berührungsfläche die chemische Einwirkung, befördert also die Haltbarkeit. Das Scharmottefeine erhöht die Dichtigkeit der Masse und ihre Wärmeleitungsfähigkeit und gestattet zugleich, den Thonzusatz herabzusetzen. Alleinige Magerung durch Scharmottefeines wäre nicht zweckentsprechend, weil die Retorten sehr zum Reissen neigen würden. — Die Fabrikation der Retorten in den Rheinlanden und in Westfalen weicht von der in Oberschlesien gebräuchlichen ab. Wegen der reichen Erze, die dort geschüttet werden, haben die Retorten eine ganz andere Form bekommen. Es sind Röhren mit rundem oder elliptischem Querschnitt, deren Länge zwischen 1100 bis 1700 und deren innere lichte Weite zwischen quer 150 bis 170, längs 250 bis 270 mm schwankt. Die Wandstärke beträgt gleichmässig 25 bis 28 mm, doch gibt man auf einem Werke der unteren Auflagefläche zur Erhöhung der Haltbarkeit eine Stärke von 50 mm, die aber allmählich nach oben in eine solche von 25 mm übergeht. Die Retorten werden ausschliesslich durch Maschinenarbeit hergestellt, und zwar schafft eine hydraulische Presse mit 2 Arbeitern in einer Schicht 90 bis 100 Stück Retorten. Die Masse wird sehr sorgfältig präparirt. Thon und Magerungsmittel werden ziemlich fein, letztere auf 2 bis 3 mm Korn, also bedeutend feiner als in Oberschlesien, gemahlen. Die Masse wird trocken gehörig mit Schaufeln durchgemischt. Alsdann durchläuft sie einen kräftigen, liegenden Thonschneider, in welchem sie einen mässigen Wasserzusatz (von 10 bis 14 Proc.) erhält und dadurch nur eben plastisch wird, so dass sie unter Daumendruck nur schwer Eindrücke annimmt. Die oberschlesische Retortenmasse muss, um für die Handarbeit gehörig plastisch zu werden, beträchtlich mehr angenetzt werden (mit 16 bis 20 Proc. Wasser), was natürlich die Dichtigkeit der Masse beeinträchtigt. — Die den Thonschneider verlassenden Masseklumpen werden nun durch maschinell betriebene Stempel kräftig in Formen geschlagen und dann in cylinderförmige Ballen zerschnitten, deren jeder zur Herstellung je einer Retorte gerade ausreicht. Der Ballen kommt nun in den mit Verschlussstück versehenen Presscylinder einer hydraulischen Presse und wird hier durch einen unter 180 bis 200 Atm. Wasserdruck stehenden Kolben so weit durchbohrt, dass zwischen Kolbenende und Verschlussstück gerade noch der Boden der Retorte übrig bleibt. Die so vorgeformte Röhre wird herausgepresst und mit Draht in gewünschter Länge abgeschnitten. Durch den hohen Druck erhalten die Röhren eine ausserordentliche Dichtigkeit, was günstig auf die Aushaltung von Schwindrissen hinwirkt. Die Annäherung der Massetheilchen an einander wird dabei durch die feine Mahlung unterstützt. — Abweichend von den oberschlesischen Zinkhütten setzen diejenigen des Westens fast allgemein gemahlenen Anthracitkoks der Masse zu. Dieser Zusatz beträgt durch-

weg nur 10 Proc., färbt aber die ganze Masse dunkel; er hat sich bewährt. Nach den Einen soll er die Retorten im rohen Zustande vor Springen schützen; Andere erkennen diese Wirkung nicht an und glauben, dass der Koks die Retorten beim Glühen vor Rissen schützt, noch Andere sagen, dass er den Ausfluss des in den Retorten aus den Erzen sich reichlich abscheidenden metallischen Eisens und dadurch das Durchlöchern der Wandungen verhindert. Das Ausbrennen des Koks in der Retortenmasse muss natürlich verhindert werden, sonst ist der Kokszusatz direct schädlich. In diesem Sinne wirkt schon die hydraulische Pressung, indem der ungeheure Druck die Okstheilchen mit plastischer Masse dicht umhüllt. Ausserdem werden die Retorten aber noch aussen mit einer Glasur dünn bestrichen, die erst im Ofenfeuer schmilzt und die Retorte dicht überzieht. Die Glasur besteht aus einem Gemenge von fettem gewöhnlichen Thon, Sand und Steinsalz oder Soda. Um an Soda zu sparen, wird auch Glaspulver zugesetzt. Im Inneren der Retorte bildet sich schon nach der ersten Beschüttung aus den Erzen eine Schlackenrinde, die ihrerseits als innere Glasur wirksam ist. — Die Massemischung ist trotz der Verwendung gleichen Materials auf den westlichen Hütten ebenso verschieden, wie auf den oberschlesischen. Doch gilt es als Satz, ungefähr 40 Proc. Bindethon, 50 Proc. Scharmotte und 10 Proc. Koks zu mengen.

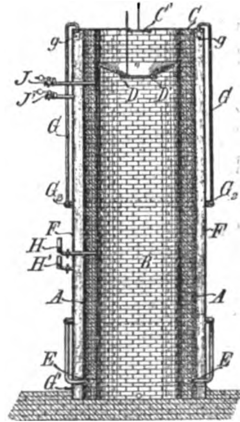
Aufbereitung von Zinkhüttengekrätz. Nach Steger (Z. Bergh. 1896, 147) enthält das aus den Retorten der oberschlesischen Zinkhütten gezogene Gekrätz neben 3 bis 4,5 Proc. Zink noch den grössten Theil der eingebrachten, wieder verwerthbaren Reductionskohle. Da nämlich das Innere der Retorten während der Destillation unter Luftabschluss steht, kann von der Reductionskohle nur derjenige Theil verbrennen, welchem der für die Verbrennung erforderliche Sauerstoff von den oxydischen Erzen abgegeben wird. Ausserdem dringt während der Ladung und während des Räumens der Retorten noch Sauerstoff der Aussenatmosphäre in sie ein und verbrennt ein weiteres, allerdings nur geringes Quantum Kohle. Diese Reductionskohle ist zum grössten Theile grobkörnig und deswegen selbst bei den billigen Kohlenpreisen Oberschlesiens werthvoll. Ihre Wiedergewinnung ist demnach von Wichtigkeit und wird thatsächlich auf einigen Werken Oberschlesiens betrieben, doch geschieht dies nur auf trockenem Wege durch blosses Sieben und Abklauben tauber Bestandtheile, wobei eine Reinhaltung des gewonnenen Materials nicht zu erzielen ist. Da die Räumasche nur in ganz trockenem Zustande gesiebt werden kann, ist diese Arbeit mit unangenehmer Staubentwickelung verbunden, wird nur ungern geübt und deswegen auch nur theilweise ausgeführt. Versuche mit nasser Aufbereitung hatten nicht den gewünschten Erfolg.

Reduction von Zinkstaub. Nach Ch. Rave, L. Hen und R. Weinmann (D. R. P. Nr. 87 844) bringt man den vorher mit feingemahlenem Harze vermischten Zinkstaub in einen gusseisernen oder aus feuerfestem Thon hergestellten Schmelztiegel. Der Apparat muss mit

einer Oeffnung versehen sein, aus welcher die flüchtigen Theile des Harzes entweichen können. Die Temperatur wird dann nach und nach bis auf Dunkelrothglut erhöht und auf dieser Höhe bis zur vollständigen Reduction des im Zinkstaube enthaltenen Metalles erhalten. Das reducirte Metall sammelt sich angeblich im unteren Theile des Apparates an.

Verhüttung von Erzen flüchtiger Metalle. Nach E. Lungwitz (D. R. P. Nr. 83571) braucht man bei der Reduction eines flüchtigen Metalles nur einen genügenden Druck im Reductionsraum zu erhalten, um eine Verflüchtigung des einmal gebildeten Regulus zu verhindern. Beim Schmelzen von Zinkerzen würde das Zink bei der Temperatur des Ofens, etwa 1200°, sich verflüchtigen, wenn nicht durch genügend hohen Druck dafür gesorgt würde, dass sein Siedepunkt über diese Temperatur stiege. Wie Versuche ergeben, ist die Spannung des Zinkdampfes bei dieser Temperatur etwa 3 Atmosphären. Lungwitz empfiehlt nun einen aus feuerfesten Steinen gebauten Ofen *B* (Fig. 32) mit Stahlmantel *A*, dessen Gicht durch eine Kappe *C* geschlossen ist. In der Mitte dieser Kappe oder auch nach der Seite zu ist eine Oeffnung angeordnet, welche durch die nach unten sich öffnende Fallthür C^1 verschliessbar ist. Ausserdem ist in der Gicht unterhalb C^1 der gewöhnliche Fülltrichter *D* für Erz und Kohle mit der Fallthür D^1 angebracht. Die Thüren C^1 und D^1 können durch die gewöhnlichen Glocken ersetzt werden. Durch die Düsen *E* wird die zur Heizung und Steigerung des Druckes erforderliche Druckluft in den Ofen geführt. *F* ist ein zweiter, *A* in einem gewissen Abstand umgebender Stahlmantel; der Raum zwischen *A* und *F* bildet eine luftdichte und wasserdichte Kühlkammer für den Mantel *A*. Um Beschädigung dieses Mantels zu verhüten, falls er durch Schmelzen der Steinwand an irgend einem Punkte dem im

Fig. 32.



Ofen herrschenden Druck und der Hitze zugleich ausgesetzt werden sollte, wird das Wasser im Kühlraum unter einem Druck erhalten, welcher dem im Ofen gleichkommt. Das Wasser fliesst dem Kühlraum aus der Oeffnung *g* der Röhren *G* zu, die sich von dem Hauptrohr G^2 abzweigen. Letzteres wird von einer Pumpe aus versorgt. Man lässt das Wasser zweckmässig bei der Gicht eintreten, so dass der obere Theil des Schachtes zuerst gekühlt wird, und gewährt ihm an der Sohle des Herdes einen Abfluss durch die Röhre G^1. Ofen und Kühlraum sind mit Manometern *H* und H^1 und Sicherheitsventilen *I* und I^1 versehen, um die Gleichhaltung des Druckes zu ermöglichen. Das Sicherheitsventil *I* liegt am besten unmittelbar unter der Fallthür D^1. Hier entweicht der Ueberschuss der Gase. Nachdem dieser Ofen mit Erz und Brennmaterial beschickt ist, schliesst man die Thüren C^1 und D^1 und lässt, sobald an-

gefeuert worden ist, durch die Düsen *E* Druckluft eintreten, so dass der Druck im Ofen gross genug wird, um ein Sieden des zu reducirenden Metalls bei der herrschenden Temperatur zu verhindern. Das Metall sinkt zum Herde herab, wo es durch ein Stichloch abgestochen wird. Handelt es sich um ein Bleizinkerz, so trennen sich die beiden fast quantitativ, und der bei weitem grössere Theil etwa vorhandenen Silbers findet sich beim Zink. Auch wird bei diesem Verfahren die Bildung von Flugstaub, welche so viel Kosten und Mühe verursacht, fast gänzlich vermieden. Die Bauart des Ofens gestattet ein ununterbrochenes Arbeiten. Zum Nachfüllen öffnet man die Fallthür C^1 und beschickt, während D^1 geschlossen bleibt. Nun wird C^1 geschlossen und D^1 geöffnet, so dass der Ofen gefüllt wird, ohne dass Gase entweichen, der Druck also erhalten bleibt.

Nach ferneren Mittheilungen von Lungwitz (Berghzg. 1896, 329) ist Zink wiederholt in Hochofengasen nachgewiesen[1]. Werden seiner Ansicht nach die der Zinkgewinnung im Eisenhochofen so ungünstigen Bedingungen derart abgeändert, dass man die Spannung des Gebläsewindes erhöht und die Temperatur des Ofens so niedrig hält, als es mit Erzeugung leichtflüssiger Schlacken vereinbar ist, so muss das gesammte Zink im Tiegel des Schachtofens vorgefunden werden.

Zinkgehalt der Schlacken. Nach Lang (Eng. Min. 62, 44) soll eine gute Schlacke im Bleihüttenprocess nicht mehr als 7 Proc. Zinkoxyd enthalten, in Flammofen kann sie aber sogar bis 22 Proc. enthalten.

Maassanalytische Zinkbestimmung durch Ferrocyankalium beschreiben sehr eingehend L. De Koninck und E. Prost (Z. angew. 1896, 564).

Schwefelbestimmung in gerösteter Blende. Nach Heid (Eng. Min. 62, 178) wird die Probe zweimal mit 5 Proc. Natriumacetatlösung ausgelaugt und zweimal mit Wasser ausgekocht, um den Sulfatschwefel zu entfernen, der Rückstand mit rauchender Salpetersäure oxydirt und die Schwefelsäure als Baryumsulfat gefällt.

Zinkuntersuchung. R. Funk (Ber. deutsch. 1895, 3129) verwendet für die Bestimmung geringer Mengen von Schwefel in Zink die von E. Fischer vorgeschlagene Reaction, welche auf der Ueberführung des Schwefelwasserstoffs in Methylenblau durch p-Amidodimethylanilin und Eisenchlorid beruht. Er konnte in 30 cc Flüssigkeit noch 0,001 mg Schwefelwasserstoff an der Blaufärbung erkennen und grössere Gehalte durch die tiefere Färbung gut davon unterscheiden, so

1) Z. angew. 1890, 71 u. 540. Die Hüttenwerke am Rammelsberg brachten am Ende der 50er und am Anfang der 60er Jahre Zink in den Handel, das im Bleischachtofen in Mengen von je 0,5 bis 5 Pfund gewonnen wurde. Die jährliche Ausbeute an solchem Zink war gering und belief sich im J. 1860 auf ungefähr 8 t, im J. 1861 auf 5,5 t. Die jährliche Durchschnittsmenge für die Jahre, wo der Sumpfofen mit dem sogenannten Zinkstuhle im Gebrauche war, betrug immerhin 7 bis 8 t.

dass eine colorimetrische Bestimmung für seinen Zweck am Platze erschien. Als Absorptionsmittel für den Schwefelwasserstoff hat sich am besten eine Mischung aus gleichen Volumentheilen einer 2proc. Zinksulfatlösung und einer 0,5proc. Ammoniaklösung bewährt. Die Schwefelbestimmung in gereinigten Zinksorten ergab:

	In Millionteln
Zink II von Kahlbaum	0,23
Dasselbe	0,22
Dasselbe wiederholt geschmolzen und filtrirt .	—
Zink von Trommsdorff	0,18
Zink von Merck, „absolut chemisch rein“ . .	—
Zink besonders rein von Kahlbaum	—
Dasselbe gewalzt	0,36
Zink elektrolytisch gereinigt und sublimirt . .	0,10

Man erhält also Werthe für den Schwefelgehalt des gereinigten Zinks, welche zwischen 0 und 2,5 Th. Schwefel in 10 Millionen Theilen Zink schwanken. Ein einfaches Mittel, die letzten nachweisbaren Spuren von Schwefel aus Zink zu entfernen, besteht in dem mehrfachen Umschmelzen und Filtriren des Metalls durch einen Asbesttrichter. Es scheint daher, dass Schwefel im geschmolzenen Zink nicht merklich löslich ist, und dass der kleine Schwefelgehalt mancher Zinksorten auf suspendirte Theile von Zinksulfid zurückgeführt werden muss.

Quecksilber.

Quecksilber in der bayerischen Pfalz. Es wird in neuerer Zeit wieder auf die Quecksilbervorkommen in der bayerischen Pfalz hingewiesen, deren Abbau bereits vor 300 Jahren und noch im vorigen Jahrhundert unter französischer Herrschaft in lucrativer Weise betrieben, aber, wie es scheint, nicht zu Ende geführt wurde. Analysen von Ueberresten (Alsenzgebiet) aus früherer Zeit ergaben 1,6 Proc., von Quecksilbererzen, die wenige Meter unter der Oberfläche gebrochen wurden, 3,6 Proc. und Musterstücke 32,1 Proc. metallisches Quecksilber, ein aussergewöhnliches Resultat, denn die Gruben in Almaden weisen einen Gehalt von 6 bis 7 Proc. und in Idria bloss 1 bis 2 Proc. auf. Welche Mengen dieser Erze noch vorhanden sind, wäre zunächst festzustellen. (Vgl. V. Gümbel: Geologie von Bayern.)

Quecksilber in Asturien. Nach A. Dory (Rev. univ. Min. 32, 209) befinden sich die Quecksilbergruben südlich von Oviedo. Das Rösten der Erze geschieht in continuirlichen Muffelöfen von Rodriguez. Die Erze enthalten nur 0,7 Proc. Quecksilber. (Vgl. Berghzg. 1896, 316.) Die Darstellung des Quecksilbers aus Zinnober geschieht entweder durch einen Niederschlagsprocess (Zerlegung durch Kalk oder Eisen) oder durch Röstung, wobei zur möglichsten Condensation der Dämpfe gewisse Bedingungen erfüllt sein müssen. In Asturien waren früher für Stückerze nur Aludel- oder Bussamenteöfen und alte Idrianer Oefen und für Schliege von Oyarzabal, Director der Almadener Werke, eingeführte

Kanal- oder Livermoreöfen in Anwendung. In den Aludelöfen ist die Röstung infolge nicht genügenden Zuges unvollkommen, die Quecksilberverluste sind gross, und die Arbeit ist sehr ungesund. Die alten Idrianer Oefen zeigen ähnliche Uebelstände, nur ist die Condensation in den grossen Kammern leichter zu überwachen, als in den Aludeln. (Quecksilberverluste im Aludelofen 4,41 Proc., im Idrianer Ofen 6,20 Proc.) Im Livermoreofen wird die Hitze nur unvollständig ausgenutzt, der Kanal verstopft sich leicht und die Gestalt des Ofens erschwert dessen Verankerung, so dass an der dem herabgleitenden Erze entgegengesetzten Seite leicht Risse im Gemäuer entstehen. Zur Beseitigung dieser Uebelstände der genannten Oefen, welche nur noch zum geringen Theile in Anwendung stehen, sind folgende neuere Oefen eingeführt: Muffelöfen von Rodriguez und Gascue mit 2 bis 3 Muffeln für Schliege werden alle $1^1/_2$ Stunden mit 50 k Erz und mit bis 15 Proc. Kalk beschickt, die zweimuffeligen Oefen erfordern in 24 Stunden 330 k Kohlenklein und setzt man in 24 Stunden 1600 k bei nicht über 1 Proc. Quecksilberverlust durch. Die Quecksilberdämpfe gelangen zunächst in zwei gemauerte grosse Kammern, dann in zwei kleinere, dann in einen Holzkasten, dessen Boden durch einen Wasserstrom gekühlt ist. Von hier treten die Gase und Dämpfe durch ein Rohr in einen stehenden zweitheiligen Kanal, in welchen ein Wassertrommelgebläse einen Wasserstrahl von oben ergiesst, daraus durch einen geneigten Kanal in den Schornstein. — Schachtofen von Gascue und Rodriguez für Stückerze, ein modificirter Hähnerofen von 6,70 m Höhe, 2 m Weite über dem Rost und 1,85 m Weite an der Mündung. Der Ofen setzt in 24 Stunden 8,5 t Erz in 8 bis 600 cc dicken Stücken mit 0,5 Proc. Koks bei 3,12 Proc. Quecksilberverlust durch; alle 75 Min. werden Posten von 443 k Erz und 2,22 k Koks aufgegeben. Die Erze enthalten nur 0,01 bis 0,02 Proc. Quecksilber (Erze von Vallalta in Venetien 0,446 bis 0,125, Ripa (Toscana) 0,25 bis 0,30, Castellagara (Toscana) 0,003 bis 0,004, Californien bis 0,5 und Gratwein in Steiermark 4,12 bis 5,72 Proc.). — Zur Condensation der Quecksilberdämpfe und arseniger Säure sind vorhanden: zwei Reihen grössere Kammern mit Wasserkühlung im Boden, woran sich vier kleinere Kammern schliessen, von deren geneigten Böden das Quecksilber durch eine Oeffnung abfliesst, und seitliche Oeffnungen zur Ausziehung der Stupp und der arsenigen Säure angebracht sind. Aus den kleineren Kammern führen weite Rohre Dämpfe und Gase in einen langen Kanal mit Labyrinthen, in welchen ein Wassertrommelgebläse Wasser ergiesst, dann in den Schornstein.

Quecksilbergewinnung in Mexiko beschreibt J. Mactear (Oesterr. Bergh. 1896, 510) sehr eingehend. Er zeigt, dass das Erzvorkommen im Durchschnitte ein sehr reiches ist, und dass der mittlere Halt der verarbeiteten Erze mit Ausnahme von Almaden (in Spanien) von keiner der bestehenden Quecksilbergruben der Welt übertroffen wird. Trotz dieses Reichthums sind aber die mexikanischen Gruben in ihrer Entwicklung zurückgeblieben, woran wohl zunächst die von der spanischen

Regierung dem Quecksilberbaue in rücksichtslosester Weise bereiteten Hindernisse Schuld tragen. Die Hütteneinrichtungen sind meist sehr einfach.

Brennrückstände von der Verhüttung der Idrianer Zinnobererze hatten nach F. Janda (Oesterr. Bergh. 1896, 549) folgende Zusammensetzung:

	Schütttröstofen	Schachtofen
$CaSO_4$	3,94 Proc.	2,09 Proc.
$MgSO_4$	0,67	0,99
CaS	0.80	0,10
FeS	2,04	0,85
FeO	1,42	1,14
Fe_2O_3	5,44	6,54
Al_2O_3	4,11	7,40
CaO	18,19	22,22
MgO	5,42	10,27
CO_2	7,26	18,11
P_2O_5	0,08	0,13
SiO_2	40,30	25,82
Kohle	10,10	3,84
Hg	0,005	0,003
MnO, Chloralkalien u. dgl.	0,225	0,497

Sonstige Metalle.

Platinvorkommen in Neu-Südwales bespricht J. B. Jaqet (Eng. Min. 62, 126).

Analysen von Rohplatin (Annal Rep. of the Unit. Stat. geolog. Survey):

	Pt	Ir	Os	Pd	Rh	Fe	Cu	Au	Ir Os	Sand u. s. w.
Russland	83,984	1,577	—	0,221	0,162	7,573	0,516	—	4,412	—
„	78,872	0,289	Spr.	Spr.	—	12,847	2,396	—	2,849	1,904
Ecuador	85,109	0,335	—	1,200	0,746	8,195	0,460	1,890	0,642	1,583
Brit. Columbia	79,130	2,969	—	0,598	0,360	10,493	1,838	—	4,108	—
Californien	52,927	0,271	0,418	1,150	0,791	5,041	0,352	—	20,588	16,950
Ural	48,920	0,354	Spr.	0,981	0,300	4,083	Spr.	—	44,158	0,559
Oregon	39,047	1,015	1,034	0,890	0,439	3,769	0,327	0,969	49,669	2,841
„	0,825	—	—	0,509	—	—	—	—	97,306	1,237
Rep. Columbia	90,654	0,685	2,107	0,618	1,349	1,517	0,729	—	1,159	0,233
„ „	37,802	1,343	2,328	0,870	1,241	1,996	0,486	—	47,013	6,921
Oregon	54,272	0,779	2,058	0,508	1,117	3,081	0,508	—	20,968	14,496
Rep. Columbia	52,114	0,831	0,878	0,288	0,362	3,218	—	1,803	38,173	1,602
„ „	72,641	0,815	0,326	0,564	1,989	3,855	0,285	0,767	1,161	15,702
Oregon	46,711	0,923	0,633	Spr.	0,097	4,225	0,206	—	24,476	22,584
„	43,480	0,250	0,240	0,070	0,250	3,690	0,330	—	41,320	10,560
Iridosmin aus Platinsand	0,470	Spr.	0,250	—	0,100	0,170	0,110	—	65,290	33,290

Schmelzbarkeit des Platins. Vict. Meyer (Ber. deutsch. 1896, 850) konnte in einem Gebläseofen mit Retortengraphit Platin zum Schmelzen bringen.

Zur Gewinnung der in Erzen u. dgl. enthaltenen Metalle werden die Erze nach G. Robson und S. Crowder (D. R. P. Nr. 82 722) gepulvert und angefeuchtet mit einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen (Terpentinöl, Erdöl, Paraffin u. dgl.) mit Rüböl u. dgl. aufs Innigste vermengt, wodurch die Metalltheilchen von den übrigen Bestandtheilen getrennt und von dem Oelgemisch an die Oberfläche des breiigen Gemenges getragen werden sollen.

Wolframerz von Zinnwald in Böhmen hat nach Stolba (Berghzg. 1896, 392) folgende Zusammensetzung:

	Stückerze	Graupenerze	Mehlerze
WO_3	76,5	73,6	60,1
FeO	10,3	9,8	8,1
MnO	12,2	12,6	9,6
CaO	1,1	0,4	0,9
MgO	Sp.	Sp.	Sp.
SnO_2	Sp.	3,6	13,1
Bergart . . .	—	—	—

Es wird besonders zur Herstellung von Wolframstahl verwendet. (Vgl. Eng. Min. 62, 153.)

Zur Darstellung von Kalium und Natrium empfiehlt J. A. Kendall (D. R. P. Nr. 88 956) die im Pat. 87 780 beschriebene Retorte, welche mit einem äusseren Behälter umgeben ist; in den Zwischenraum zwischen beiden wird Wasserstoffgas, bez. Wassergase eingeleitet. Die innere Retorte besteht aus Nickel oder Kobalt und die äussere aus feuerbeständigem Thon oder aus Nickel, Kobalt oder aus schwer schmelzbarem Eisen, welche beiden letzteren Metalle mit einer Schicht feuerbeständigem Thon bekleidet sind. Die Gegenwart des Wasserstoffes verhindert, dass das Metall der inneren Retorte durch das Gemenge des Alkalis und der Kohle angegriffen wird. Die innere Retorte ist mit einem Abzugsrohr für die entweichenden Kalium- oder Natriumdämpfe und die bei der Reaction entstehenden Gase versehen. (Z. angew. 1897, *58.)

Uran ist nach Moissan (C. r. 122, 1088) weiss und ähnelt in vielen Beziehungen dem Eisen. Er lässt sich feilen, nimmt Kohlenstoff auf, lässt sich härten und oxydirt sich leicht.

Metalllegirungen und schützende Ueberzüge auf Metallen.

Bronze aus der prähistorischen Culturgeschichte, gefunden bei der Durchgrabung eines Pfahlbaues in der Una bei Bihać, untersucht von F. Lipp. (Vgl. S. 121.) Das mürbe, bröckelige Material ist von lichtkupferfarbigen, metallischen, unregelmässig geformten Theilchen durchsetzt, welche folgendermaassen zusammengesetzt sind:

Kupfer	81,41
Zinn	15,78
Antimon	0,25
Blei	0,20
Silber	Spur
Wismuth	—
Nickel	0,83
Eisen	0,16
Zink	—

Aus dieser Analyse geht hervor, dass die metallischen, nicht krystallisirten Theilchen des untersuchten Fundstückes nichts anderes als Bronze sind, für deren prähistorische Herkunft der Umstand spricht, dass sie Nickel und kein Zink enthält, da bekanntermaassen römische und andere Bronzen aus dem späteren Alterthume als zinkhaltig und nickelfrei sich erwiesen, während die vorgeschichtlichen Bronzefunde, wie jene von Limburg, Meinsdorf, Steier u. s. w., sodann die Bronze von den Pfahlbauten des Bieler-Sees erwiesenermaassen zinkfrei und nickelhaltig sind. Die chemische Analyse des nichtmetallischen Theiles der untersuchten Masse ergab:

Blei	44,26
Kupfer	18,84
Zinn	6,61
Wismuth	—
Nickel	1,90
Zink	—
Thonerde	6,30
Kalk	4,10
Magnesia	0,40
Kieseläure	2,50
Kohlensäure	3,60
Sauerstoff	10,40

Aus dieser Analyse ergibt sich, dass die nichtmetallische Masse des Fundstückes kein Silicat ist, demnach nicht als Schlacke bezeichnet werden darf. Mit mehr Wahrscheinlichkeit ist anzunehmen, dass diese fast zur Hälfte aus Bleioxyd bestehende Masse ein beim Raffiniren (Saigern, Garmachen) der Bronze erhaltenes Hüttenproduct ist, wie es beim nicht reducirenden Umschmelzen an der Oberfläche des geschmolzenen, bleihaltigen Bronzematerials sich gebildet hat.

Chromlegirungen erhält die Electro Metallurgical Comp. (D. R. P. Nr. 89 348) durch Einführen von elektrolytisch hergestelltem Chrom in die geschmolzenen Metalle. Um die Oxydation des Chroms in dem Augenblick, wo dasselbe der Legirung beigesetzt wird, zu verhüten, wird dasselbe vorher auf elektrolytischem oder anderem Wege mit einer mehr oder weniger dicken Schicht eines Schutzmetalles bedeckt, z. B. mit Kupfer, Nickel, Gold, Silber, Zink, Aluminium, Zinn, Platin u. s. w. Einige 1000stel reinen Chroms, dem Kupfer oder Nickel, Gold, Silber, Zink, Blei, Zinn beigesetzt, genügen, um in sehr erheblicher Weise die Härte und Zähigkeit dieser Metalle zu vermehren.

Am besten hält man den Chromzusatz in einem Verhältniss von 0,5 bis 15 oder 20 zu 100. Die Metalllegirungen, welchen Chrom in grösseren Mengen beigesetzt ist, sind so ausserordentlich hart, dass sie nur mit dem Schleifstein bearbeitet werden können. — Ein Chromzusatz im Verhältniss von 0,5 bis 20 zu 100, bei Kupfer oder Bronze, Messing, Neusilber u. s. w., verbessert diese derart, dass ihre Bruchfähigkeit derjenigen des Stahles ungefähr gleichkommt. Eine geringe Menge Chrom, den Münzmetallen zugesetzt, macht dieselben bedeutend widerstandsfähiger gegen Druck und gegen die nothwendige Waschung. Das Chrom macht ferner die Metalle und die Metalllegirungen erheblich widerstandsfähiger gegen hohe Temperaturen (bei der Herstellung von Formen, Herdplatten, Schüreisen u. s. w.). Es macht dieselben auch widerstandsfähiger gegen Säuren, Alkalien und andere chemischen Stoffe bei der Herstellung von chemischen Apparaten und ebenso von Küchengeräthen.

Eisenlegirungen stellte J. S. de Benneville (J. Am. Soc. 17, 10, 791) durch Erhitzen von Gusseisen mit Chrom und Molybdän oder mit Chrom und Wolfram dar. Er erhielt Krystalle von $Fe_7(CrMo)_8C_4$ und $Fe_7(CrW)_6C_4$.

Siliciumverbindungen der Metalle. Nach H. Moissan (C. r. 121, 621) verbindet sich pulverförmiges Silicium beim Erhitzen im Wasserstoffstrom mit Eisen, ohne dass dieses schmilzt, zu einer weissen, spröden Legirung. Beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure bleiben kleine prismatische Krystalle von $SiFe_2$ zurück. Diese Verbindung löst sich in Fluorwasserstoffsäure oder Königswasser und wird durch ein schmelzendes Gemisch von Soda und Salpeter zersetzt. Wie das Siliciumeisen, lässt sich auch $SiCr_2$ herstellen. Dieses ist wesentlich härter als die Eisenverbindung, ist dieser aber im Uebrigen sehr ähnlich. Dagegen löst Silber in geschmolzenem Zustande das Silicium auf, scheidet es aber beim Abkühlen in krystallisirter Form wieder ab, ohne eine Verbindung damit zu bilden.

Vigouroux (das. 121, 686) erhielt in derselben Weise die Verbindungen $SiNi_2$ und $SiCo_2$.

Schmelzbarkeit der Metalllegirungen untersucht H. Gautier (C. r. 123, 109); darnach können Verbindungen Ni_3Sn_2, SnAl, Sn_2Al_2, Ag_2Al, SbAl, CuNi angenommen werden.

Kupferlegirungen bespricht F. Förster (Z. anorg. 10, 309), — Charpy (Berghzg. 1896, 277) Kupfer-Zink-Legirungen; in den deutlich krystallinischen Legirungen (mit bis 34 Proc. Zn) localisiren sich die Verunreinigungen zwischen den Krystallen. In den industriellen Messingarten bilden diese Verunreinigungen, die fast immer aus schwachen Metallen, Blei und Zinn bestehen, ein im Kalten widerstandsfähiges Loth; es zeigt sich, dass die Verunstaltungen und Brüche im Innern der Krystalle erfolgen; dies erklärt auch, dass der Bruch solcher Legirungen mit grossen Krystallen ein sehr feines Korn zeigt. Aber erhöht man die Temperatur, so nimmt die Lothstärke rasch ab; sind 200° über-

schritten, dann werden die Metalle sehr spröde, indem der Bruch zwischen den Krystallflächen erfolgt. Beträgt der Zinkgehalt ungefähr 40 Proc., so hört das auf; die Krystalle erfüllen nicht mehr die ganze Masse und die Verunreinigungen, in einem ziemlich bedeutenden Magma vertheilt, werden nicht so rasch geschwächt. Bekanntlich ist Messing mit 36 bis 45 Proc. Zink in der Hitze schmiedbar. — Die physikalischen Eigenschaften der Kupfer- und Zinklegirungen beweisen deutlich das Vorhandensein der Verbindung $CuZn_2$ (67,3 Proc. Zn). In Verbindung mit den Untersuchungen von Lechatelier und Riche ist man nun zu folgenden Hypothesen über die Legirungen des Kupfers mit Zink gelangt. Die Legirungen mit bis 34,5 Proc. Zink werden von isomorphen Gemengen des Kupfers mit der Verbindung Cu_2Zn gebildet; die Legirungen mit 54,5 bis 67,3 Zink sind wechselnde Gemenge von Cu_2Zn (der dehnbaren Verbindung) und $CuZn_2$ (der harten, zerbrechlichen Verbindung), welche sich mehr oder weniger, je nach der Zusammensetzung, den Eigenschaften der einen oder anderen bestimmten Legirung nähern. Die Legirungen endlich mit über 67,3 Proc. Zink sind Gemenge des Zink mit der Verbindung $CuZn_2$.

Bronzefarben- und Blattgoldfabrikation beschreibt E. Odernheimer (Z. angew. 1895, 727).

Zur Trennung sogenannter gemischter Spähne, bestehend aus Weissguss- und Rothguss- (Bronze), auch Messingspähnen, werden nach R. Deissler (D.R.P. Nr. 88476) die gemischten Spähne bei einer Temperatur, bei welcher der Weissguss zerfällt oder schmilzt, jedoch nicht mit dem Rothguss- bezw. Messing sich legirt, durch Bewegung während des Erhitzens oder im erhitzten Zustande gesondert.

Verbleien von Eisen. Nach E. v. Münstermann (D.R.P. Nr. 85436) werden die zu verbleienden Gegenstände vor der Einführnng in das Bleibad mit einer angesäuerten Lösung von Kaliumquecksilberjodid behandelt. Dieses Bad soll das Blei auf dem Grundmetall besser haften machen.

Metallisirverfahren. Während nach dem bisherigen Herstellungsverfahren von galvanoplastischen Formen aus formbarem Stoff mit Wachs, Guttapercha oder dergl., erst nach dem Abformen mit aufgestäubtem Metall- bez. Graphitpulver leitend gemacht werden, erfolgt nach L. Boudreaux (D. R. P. Nr. 84235) das Leitendmachen der Oberfläche der Formplatten vor dem Abformen. Man behandelt die Formplatten vor dem Aufstäuben des Bronzepulvers mit einem Lösungsmittel oder macht sie durch Erwärmen klebrig. Unter diesen Umständen haftet das Pulver sehr fest auf der Masse, so dass letztere behufs Formung gepresst werden kann, ohne dass sich hierdurch das Metallpulver wieder ablöst.

Brünirungsverfahren für Aluminium. Nach Göttig (D.R.P. Nr. 86610) wird Aluminium mit Ammoniak oder einem Gemenge von Ammoniak und Ammoniaksalzen behandelt. (Vgl. S. 197.)

Auftragevorrichtung für Email von E. Färber (D. R. P. Nr. 86 544).

Zur Vergoldung von Bronzepulver wird nach J. Lubenow (D. R. P. Nr. 86 453) das sorgfältig von Fett u. dgl. gereinigte Bronzepulver mit Goldamalgam gemischt und in der Polirmühle bearbeitet. Erwärmung beschleunigt die hierbei vor sich gehende Vergoldung des Bronzepulvers.

Entzinnungsverfahren. Nach E. Kotzur (D. R. P. Nr. 84 776) leiden die derzeitigen elektrolytischen Methoden zur Entzinnung von Weissblechabfällen an dem Uebelstand, dass die Elektrolyte sehr schnell unbrauchbar werden. Die Säuren (Schwefelsäure und Salzsäure) sättigen sich sehr rasch mit Eisen, verursachen dann hohe Spannungen in den Bädern, lösen an der Anode das Zinn nicht mehr oder nur mangelhaft und bewirken an der Kathode den Niederschlag unreinen Zinns, indem sich basische Salze absetzen oder bei höherer Stromdichte gar Eisen mit ausfällt. Man muss daher die Elektrolyte regelmässig abstossen und durch häufige Zugabe frischer Säure die Bäder in Ordnung halten. — Noch grösser sind die Uebelstände beim Arbeiten mit alkalischen Lösungen. Diese Elektrolyte enthalten stets neben kaustischem Alkali entweder von Anfang an zugesetztes zinnsaures Natrium oder solches, welches sich im Lauf der Stromarbeit gebildet hat. Durch die Einwirkung der Kohlensäure der Luft geht dies kaustische Natrium sehr schnell in kohlensaures Natrium über, welches für den Zweck der Entzinnung werthlos ist. Mit der Zunahme des Gehaltes an zinnsaurem und kohlensaurem Natrium und der Abnahme an kaustischem Natrium steigt nicht nur die Spannung im Bade, sondern es wird auch schliesslich an der Anode immer mangelhafter gelöst. Die Bäder entwickeln Sauerstoff und Wasserstoff, d. h. die Zinnausbeute wird immer geringer. Das Eisen wird mangelhaft entzinnt und ist für hüttenmännische Zwecke nicht mehr verwendbar, kurz es muss ein Theil des Elektrolyts abgestossen und durch kaustisches Alkali ersetzt werden. Mit dem Elektrolyt geht gleichzeitig ein Theil des Zinns in Form von zinnsaurem Natrium verloren. — Der Vorschlag von W. Borchers, durch Eindampfen zur Trockne Präparirsalz aus den Lösungen herzustellen, ist in der Praxis unausführbar, weil mit den Weissblechabfällen stets eine Menge Substanzen, wie Lack, Fett, Schmutz u. s. w. dem kaustischen Elektrolyt zugeführt werden, welche die Lösung so stark verunreinigen, dass sie braun gefärbt ist und ein dunkles, völlig verunreinigtes Präparirsalz gibt; auch durch Glühen mit oxydirenden Stoffen, wie Salpeter, ist das Product nicht weiss und löslich zu erhalten. Ausserdem ist es so stark mit kohlensaurem Natrium und Kochsalz oder anderen im Bade vorhandenen Salzen vermischt, dass es in der Färberei oder Druckerei nicht Absatz finden kann. — Man kann nun zwar theilweise die Luft abhalten, wie das W. Beatson in der Beschreibung seines englischen Patentes Nr. 12 200 1890 andeutet, indem man die Bäder zudeckt und nur zum Entleeren der entzinnten Schnitzel und zum Füllen mit neuem Material öffnet. Hiermit erreicht

man aber nur theilweise den gewünschten Zweck, und vor allem wird die Arbeit sehr gefährlich. Gegen Schluss der Operation ist niemals die Bildung von Wasserstoff und Sauerstoff gänzlich zu vermeiden, sofern man die Abfälle nicht halb entzinnt aus dem Bade entfernen will, so dass leicht ein explosibles Gasgemisch entsteht, das durch ein hervorragendes Weissblechstück, welches Kurzschluss bildet, entzündet werden kann. — Man bringt die zu entzinnenden Materialien in ein elektrolytisches Bad als Anode; der Elektrolyt des Bades enthält kaustisches Alkali. Leitet man den Strom hindurch, so wird die Entzinnung des Materials vor sich gehen unter Bildung von Zinnoxyd an der Anode, welches sich mit kaustischem Alkali löst und an der Kathode grösstentheils als Zinn sich abscheidet, über 90 Poc., während einige Procente zinnsaures Alkali in dem Bade bleiben und sich in demselben anreichern; es fehlt schliesslich durch den Zurückgang des Bades an kaustischem Alkali, sowohl durch dieses zinnsaure Natrium als auch durch die Einwirkung der Luft, welche kohlensaures Alkali bildet. Dieser Mangel an kaustischem Alkali bewirkt, dass das an der Anode sich bildende Zinnoxyd nicht mehr in Lösung geht. Die Spannung im Bade steigt, und es tritt keine Lösung von Zinn an der Anode mehr ein, da diese sich mit Zinnoxyd bedeckt. Um dies zu verhindern, führt man einen Theil des Elektrolyten rechtzeitig ab und unterwirft ihn einem chemischen Process, welcher die Entfernung des Zinnoxydes aus der Lauge bewirkt und kaustisches Alkali auf's Neue schafft. — Man fällt das Zinnoxyd aus dem Elektrolyten nach Pat. 21 628 mit Kohlensäure aus; es bildet sich aus dem zinnsauren Natrium kohlensaures Natrium, während das Zinnoxyhydrat selbst aus stark braun gefärbten Lösungen sich rein weiss abscheidet, da die organischen, die Lösungen färbenden Substanzen durch die Kohlensäure aus der alkalischen Lösung nicht ausgefällt werden. Das Zinnoxyhydrat wird, wie bekannt, benutzt, die Lauge aber, welche kohlensaures Natrium im Wesentlichen enthält, wird durch Kalk in bekannter Weise kaustificirt. — Ein zweites Verfahren beruht darauf, dass man nach Pat. 54 126 den Elektrolyten mit Kalk kocht und so das zinnsaure Natrium in zinnsauren Kalk und Aetznatron überführt, gemäss der Gleichung:



$$Na_2SnO_3 + Ca(OH)_2 = CaSnO_3 + 2NaOH.$$

Das Natron geht wieder in den elektrolytischen Process zurück, während das Zinn aus dem zinnsauren Kalk auf hüttenmännischem oder chemischem Wege gewonnen werden kann.

Verfahren, Eisen und Stahl gegen Rost zu schützen nach Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. (D. R. P. Nr. 86 672). Statt, wie im Hauptpatente 82 886 (J. 1895, 271) angegeben, wässerige Lösungen der Ferro- oder Ferricyanwasserstoffsäure zu verwenden, werden alkoholische bez. alkoholisch-wässerige Lösungen dieser Säuren mit oder ohne Zusatz von Oelen benutzt. Derartige Lösungen lassen sich wesentlich gleichmässiger als wässerige Lösungen auf die Gegenstände auftragen.

Zur Herstellung von Metallüberzügen durch Contact wird nach Bosse & Selve (D. R. P. Nr. 84298) statt des bisher benutzten Zinkes bei dem gewöhnlichen Contactverfahren Aluminium benutzt. Die auf diese Weise erhaltenen Metallüberzüge zeichnen sich besonders bei Vernickelungen und Verkupferungen durch hohen Glanz aus und bedürfen deshalb keiner weiteren Behandlung mehr.

Neue Bücher.

H. Baniza, F. Klockmann, A. Lengemann, A. Sympher: Das Berg- und Hüttenwesen des Oberharzes. (Stuttgart, F. Enke.) Pr. 10 M.

Nach eingehender Besprechung des Harzer Bergbaues folgt eine recht gute Darstellung des jetzigen Hüttenwesens, der verschiedenen Erzschmelzverfahren, der Bleientsilberung u. s. w. Das Buch verdient auch in weiteren Kreisen Beachtung und Empfehlung.

L. Beck: Die Geschichte des Eisens in technischer und kulturgeschichtlicher Beziehung. (Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn.)

Die vorliegende 8. Lieferung dieses schon wiederholt empfohlenen Werkes behandelt besonders England und Schweden im 17. Jahrhundert. Damit ist die zweite Abtheilung dieses hervorragenden Geschichtswerkes beendet. Kein Hüttenmann, ja kein Chemiker sollte versäumen, dasselbe zu lesen.

H. Lang: Matte Smelting, its Principes and later Developments discussed. With an Account of the Pyritic Processes. (New York and London 1896.)

L. de Launay: L. Argent, géologie, métallurgie, vole économique (Baillierè & fils, Paris).

F. Reiser: Das Härten des Stahles in Theorie und Praxis. (Leipzig, A. Felix.) Pr. 3 M.

Verf. bespricht zunächst die Eigenschaften und die Prüfung des Stahles, besonders die Schmiedeproben. Eingehend wird die praktische Ausführung des Härtens von Stahl beschrieben, unter besonderer Berücksichtigung der möglichen Misserfolge und der Wiederherstellung von verdorbenem Stahl. Auch das Schweissen des Stahles und die Veredelung von Constructionsstahl wird beschrieben. Der theoretische Theil des Buches ist sehr kurz gehalten. Das Buch ist aus der Praxis für die Praxis geschrieben und wird daher Eisenhüttenlaboratorien nützlich sein.

C. Schnabel: Handbuch der Metallhüttenkunde. 2. Bd. (Berlin, Julius Springer.) Pr. 18 M.

Der vorliegende zweite Band dieses vortrefflichen Handbuches behandelt in sehr eingehender Weise die Gewinnung von Zink, Cadmium, Quecksilber, Wismuth, Zinn, Antimon, Arsen, Nickel, Kobalt, Platin und gibt schliesslich eine Zusammenstellung über Aluminium.

Es sei als zuverlässiger Führer im Hüttenwesen bestens empfohlen.

C. A. Stetefeldt: The Lixiviation of Silver-Ores with Hyposulphite Solutions, with special Reference to the Russell-Process. (Die Auslaugung der Silbererze durch Hyposulfitlösungen mit besonderer Berücksichtigung des Russell-Processes.) (Freiberg, J. Stettner.)

H. Wedding: Ausführliches Handbuch der Eisenhüttenkunde. 1. Band: Allgemeine Eisenhüttenkunde. (Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn.) Pr. 30 M.

Die vorliegende zweite Auflage dieses hervorragenden Werkes bringt zunächst eine sehr eingehende Besprechung der Eigenschaften des Eisens, besonders des Einflusses des Kohlenstoffes, Siliciums, Phosphors u. s. w. auf die Eigenschaften des Eisens. Das zweite Buch enthält eine ganz vorzügliche Beschreibung der Prüfung des Eisens bez. die Eisenprobirkunst. Dieser Theil des Buches ist besonders analytischen Laboratorien zu empfehlen; die angehängte Untersuchung der Brennstoffe und Gase ist jedoch etwas dürftig ausgefallen. Das dritte Buch behandelt in vortrefflicher Weise die Herstellung des Eisens, dabei sehr eingehend die chemischen Vorgänge.

Besonders lobend zu erwähnen sind noch die sehr schönen Abbildungen von dem Gefüge des Eisens. Das ganze Werk ist besonders allen Hüttenchemikern zum Studium bestens zu empfehlen.

L. Weill: L'Or, propriétés physiques et chimiques, gisements, extraction, applications, dosage. (Baillière & fils.)

Winslow: Lead and Zinc Deposits (Jefferson City).

Ausführlicher Bericht über die Blei- und Zinkhütten in Nordamerika, besonders in Missouri.

Statistik.

Die Gewinnung der Bergwerke und Hütten im Deutschen Reich und in Luxemburg während des Jahres 1895[1]. (Siehe S. 244.)

1) Vorläufiges Ergebniss, zusammengestellt im Kaiserlichen Statistischen Amt.

Gattung der Erzeugnisse. Haupt-Erzeugungsgebiete	Die Werke, über deren Gewinnung im Jahre 1895 bis Mitte März 1896 Berichte eingegangen waren, haben erzeugt						Diejenigen Werke, über deren Betrieb während des Jahres 1895 Berichte bisher nicht eingegangen sind, hatten im Jahre 1894 erzeugt	
	an Menge		an Werth		Durchschnittswerth für die Tonne			
	1895	1894	1895	1894	1895	1894	Menge	Werth
	t	t	Mark	Mark	Mark	Mark	t	Mark
Bergwerks-Erzeugnisse.								
Steinkohlen	79 163 615	76 741 127	538 923 556	509 100 213	6,81	6,63	—	—
Braunkohlen	24 713 198	22 064 575	58 246 611	53 151 635	2,36	2,41	—	—
Eisenerze	12 349 595	12 392 065	41 075 742	42 177 542	3,33	3,40	—	—
davon in Luxemburg . . .	3 913 077	3 958 281	7 672 357	7 548 904	1,96	1,91	—	—
Hütten-Erzeugnisse.								
Roheisen:								
a) Masseln zur Giesserei .	845 353	830 025	40 086 556	39 723 686	47,42	47,86	10 070	422 946
b) Masseln zur Flusseisenbereitung	3 373 223	3 160 848	143 237 770	132 898 550	42,46	42,05	—	—
c) Masseln zur Schweisseisenbereitung	1 193 992	1 334 560	49 513 430	54 415 028	41,47	40,77	—	—
d) Gusswaaren 1. Schmelzung	14 149	15 827	1 579 368	1 894 712	111,62	119,71	18 702	1 757 979
e) Bruch- und Wascheisen .	4 290	4 372	193 595	231 347	45,13	52,91	5 635	225 399
Zusammen Roheisen	5 481 007	5 345 632	284 610 719	229 163 323	43,20	42,87	34 407	2 406 324
davon in Luxemburg . . .	694 814	679 817	25 737 232	25 190 247	37,04	37,05	—	—

Die deutschen Hochofenwerke mit ihrer Leistungsfähigkeit nach E. Schrödter (Z. Ingen. 1896, 321).

Name des Hochofenwerkes	Zahl der Hochöfen			ungefähre Leistung in 24 Stunden
	im Betrieb	ausser Betrieb	im Bau	t
Oberschlesien.				
Borsigwerk	2	2	—	50
Donnersmarckhütte	2	1	—	70
Friedenshütte	3	—	—	110
Julienhütte	5	—	—	50
Königliche Hütte, Gleiwitz	1	—	1	55
Falvahütte	2	—	—	75
Königs- und Laurahütte	7	3	—	60 bis 70 (zusammen etwa 500 t)
Hubertushütte	2	—	1	60 bis 70
Redenhütte	1	—	—	70
Tarnowitzer Hütte	2	1	—	40
Württemberg.				
Wasseralfingen	1	—	—	10
Bayern.				
Amberger Hochofen	1	—	—	55
Maxhütte Rosenberg	2	1	—	170 (zus.)
Thüringen, Harz, Braunschweig, Hannover.				
Unterwellenborn (Maxhütte)	1	2	—	70
Blankenburg	—	2	—	—
Rübeland	1	1	—	5 [1])
Zorge	1	1	—	5 [1])
Rothehütte	1	1	—	5 [1])
Mathildenhütte	2	1	—	140 (zus.)
Carlshütte	—	1	—	5
Ilseder Hütte	2	1 [2])	—	430 (zus.)
Westfalen-Niederrhein.				
Georgs-Marienhütte	3	—	—	370 (zus.)
Aplerbecker Hütte	2	1	—	200 „
C. von Born	1	—	—	180 „
Hörder Verein	4	1	—	600 „
Union, Dortmund	3	—	—	360 „
„ Hattingen	1	1	—	120 „
„ Steele	2	—	—	200 „
Hösch	—	—	2	400 „
Schalker Gruben- und Hüttenverein	3	2	—	600 „
Bochumer Verein	3	1	—	390 „
Fr. Krupp, Johanneshütte	3	1	—	240 „

1) Holzkohlen-Hochöfen.
2) Im Umbau.

Name des Hochofenwerkes	Zahl der Hochöfen im Betrieb	Zahl der Hochöfen ausser Betrieb	Zahl der Hochöfen im Bau	ungefähre Leistung in 24 Stunden t
Friedrich - Wilhelms - Hütte, Mülheim a. d. R.	2	—	—	200 „
Gutehoffnungshütte	7	1	—	820 „
Phönix, Kupferdreh	1	1	—	80 „
„ Borbeck	2	—	—	200 „
„ Ruhrort	2	1	—	220 „
Rheinische Stahlwerke	2	1	—	500 „
Gewerkschaft Deutscher Kaiser	—	—	2	400 „
Niederrheinische Hütte	4	—	—	320 „
Vulcan	2	—	—	170 „
Hochdahl	1	—	—	120 „
Eschweiler Bergwerksverein	2	—	—	200 „
Mittelrhein.				
Carl-Otto	1	—	—	60
Friedrich-Wilhelms-Hütte, Troisdorf	1	—	—	90
Gebr. Lossen	1	1	—	70
Fr. Krupp, Hermannshütte, Neuwied	3	1	—	240 (zus.)
„ Mülhofen	3	2	—	240 „
„ Sayn	—	—	—	—
Siegerland.				
Finnentroper Hütte	1	1	—	40 bis 45
Germaniahütte	1	—	—	35
Bremerhütte	1	—	—	70 bis 75
Birlenbacher Hütte	1	—	—	25 „ 30
Haardter Hütte	1 [1]	—	—	40
Geisweiler Eisenwerke	1	—	—	100 bis 120
Rolandshütte	1	1	—	90 „ 100
Hainer Hütte	1	—	—	45 „ 50
Johanneshütte	2	—	—	70 „ 80
Marienhütte	2	—	—	40 „ 50
Eiserfelder Hütte	1	—	—	60
Eiserner Hütte	1	—	—	60 bis 70
Charlottenhütte	2	—	—	100 „ 120
Alte Schelder Hütte	1	—	—	40 „ 50
Brachbacherhütte	1	—	—	50
Friedrichshütte	1	1	—	70 bis 80
Wissener Hütte	2	1	—	100 bis 120, 35 bis 40
Heinrichshütte	1	—	—	90 bis 100
Köln-Müsener Bergwerks-Actien-Verein	2	—	—	125 „ 130
Grünebacher Hütte	1	—	—	25 „ 30
Gosenbacher Hütte	1	—	—	12 „ 15
Alte Herforder Hütte	1	—	—	25
Seelenberger Hütte	—	1	—	30 bis 35
Niederdreisbacher Hütte	1	—	—	20 „ 25

1) Vom 1. Januar 1896.

Name des Hochofenwerkes	Zahl der Hochöfen im Betrieb	Zahl der Hochöfen ausser Betrieb	Zahl der Hochöfen im Bau	ungefähre Leistung in 24 Stunden t
Dill-Lahn (Nassau).				
Buderus, Sophienhütte, Wetzlar	2	—	—	350 (zus.)
„ Georgshütte, Burgsolms	2	1	—	
„ Main-Weserhütte, Lollar	1	—	—	
„ Margarethenhütte, Giessen	1	—	—	
Saar.				
Burbacherhütte	4	—	1	410 bis 415 (zus.)
Völklingen	4	1	—	430 „ 450 „
Gebr. Stumm, Neunkirchen	6	—	—	300 „
Halbergerhütte, Brebach	4	—	—	120 „ 140 „
Lothringen.				
Lothringer Eisenwerke	—	2	—	—
Aciéries d'Angleur in Oth	2	—	—	75 bis 80 bis 100 [1])
de Wendel { Hayingen	7	—	—	100 bis 110
de Wendel { Grossmoyeuvre	7	—	—	100 „ 110
Dillinger Hütte, Redingen	2	—	—	125
Rümelinger Hüttengesellschaft in Oettingen	2	1	—	70 bis 80 [2])
Lamarche & Co. zu Mezières	2	—	—	100 „ 120
Rombacher Hüttenwerke	3	—	1	120 „ 130
Stumm, Ueckingen	2	—	1	120
Luxemburg.				
Gebrüder Collart in Steinfort	2	—	—	95 bis 110 (zus.)
Rodingen	2	—	—	200 „ 235 „
Luxemburg - Saarbrücker Actiengesellschaft zu Esch	2	—	—	200 „
Metz & Co. zu Eich	6	—	—	500 „
Rümelinger Hüttengesellschaft in Rümelingen	3	—	—	300 „ 335 „
Düdelingen	5	—	—	500 „ 600 „
Aachener Hütte zu Esch	4	—	—	550 „ 600 „

1) Einer nach dem andern wird grösser gebaut, für eine Erzeugung von je 110 bis 120 t.

2) Diese drei Oefen werden für eine Erzeugung von je 100 t umgebaut.

Die Hochofenwerke Deutschlands lieferten

	Puddeleisen t	Bessemer- und Thomas-Roheisen t	Giesserei-Roheisen t	Bruch- und Wascheisen t	Roheisen Summe t
1894	1 334 559	3 160 848	874 624	10 007	5 380 038
1893	1 370 298	2 831 635	774 434	9 635	4 986 003
1892	1 491 596	2 689 910	746 207	9 748	4 937 461
1891	1 553 835	2 337 199	739 948	10 235	4 641 217
1890	1 862 895	2 135 799	651 820	7 937	4 658 451
1889	1 905 311	1 965 395	640 188	13 664	4 524 558
1888	1 898 425	1 794 806	628 293	15 897	4 337 421
1887	1 756 067	1 732 484	520 524	14 878	4 023 953
1886	1 590 792	1 494 419	429 891	13 556	3 528 658
1885	1 885 793	1 300 179	486 816	14 645	3 687 433
1884	1 960 438	1 210 353	414 528	15 293	3 600 612
1883	2 002 195	1 072 357	379 643	15 524	3 469 719
1882	1 901 541	1 153 083	309 346	16 835	3 380 806
1881	1 728 952	886 750	281 613	16 694	2 914 009
1880	1 732 750	731 538	248 302	16 447	2 729 038
1879	1 592 814	461 253	161 696	10 824	2 226 587
1878	1 548 589	447 712	111 734	10 956	2 147 641

Bayern lieferte im J. 1895: 285 215 t Eisen.

Königreich Sachsen. Von den Erzeugnissen der fiscalischen Hüttenwerke bei Freiberg und der vorgenannten Blaufarbenwerke bei Schneeberg wurden im J. 1894 nachstehende Mengen verkauft:

		Geldwerth
Feingold in Scheidegold	956,9997 k	2 668 565,71 Mark
Feinsilber in Scheidesilber	81 322,9742	6 983 326,61
Wismuth	2 402,0	38 900,70
Kupfervitriol	21 403,94 hk	658 212,35
Nickelspeise	746,25	14 623,36
Zink und Zinkstaub	2 221,20	72 226,46
Bleiproducte (Probirblei, Weichblei, Antimonblei, Bleiglätte, Bleirauch und Zinnblei)	46 026,87	944 176,19
Schrotwaaren	1 610,59	40 218,99
Bleiblech	11 597,54	253 657,41
Andere Bleifabrikate	1 977,4	47 926,48
Schwefelsäure	126 787,14	528 682,02
Andere Chemikalien (Eisenvitriol und schwefelsaures Natron)	6 994,17	27 980,60
Arsenikalien	12 290,95	436 453,00
Blaufarbenwerksproducte	4 045,39	1 770 947,57

Die Hütten Oesterreichs lieferten im J. 1895:

Gold	75,091 k	
Silber	40 080,776	
Quecksilber	5 354	hk
Kupfer	8 650	
Kupfervitriol	2 464	
Frischroheisen	6 605 495	
Gussroheisen	1 179 609	
Blei	80 850	

Glätte	20 347
Nickelvitriol	92
Nickel-Ammonsulfat	83
Zink	64 561
Zinn	596,86
Antimon	2 960,50
Uranpräparate	44,70
Eisenvitriol	10 137
Vitriolstein	1 597
Schwefelsäure und Oleum	74 315
Alaun	8 853
Mineralfarben	31 641

Ungarn lieferte in den Jahren:		1895	1894
Gold	k	3 187,274	2 687,075
Silber	„	20 432,322	20 154,657
Kupfer	hk	2 865,50	2 707,66
Blei	„	22 766,31	21 128,91
Eisenkies	„	666 832,00	746 191,50
Braunkohle	„	35 179 011,00	31 810 715,40
Steinkohle	„	10 680 458,—	10 373 221,—
Briketts	„	294 215,—	300 574,—
Koks	„	120 326,—	102 502,—
Frischroheisen	„	3 222 058,60	3 121 481,13
Giessereiroheisen	„	214 591,63	178 368,22

Schwedens Metallproduction im J. 1894:

Gold	93,603	k
Silber	2869,5	„
Blei	3303,63	hk
Kupfer	3498,99	„

Roheisen producirten 145 Hochöfen im Betrage von 462 809 t, wovon 51,5 Proc. auf Oerebro und Kopparberg entfallen. Die mittlere Tagesproduction eines Ofens stieg dabei von 12,18 auf 12,43 t. Erblasen wurden: 257 275 t Frisch- und Puddelroheisen, 183 395 t Bessemer- und Martineisen, 1046 t Spiegeleisen und 21 093 t Giessereiroheisen; das Spiegeleisen lieferte fast ausschliesslich Schisshyttan.

Russland. Die Erzeugung auf den russischen Privat-Hüttenwerken stellte sich im J. 1895 nach dem Ausweis des St. Petersburger Centralbureau der Eisenindustriellen wie folgt:

	Roheisen	Schmiedeisen	Stahl
Nordische Hüttenwerke	700 t	41 062 t	94 120 t
Uralische Hüttenwerke	478 673	227 613	47 549
Hüttenwerke des mittleren (Moskauer) Bezirks	125 810	46 292	59 839
Südrussische Hüttenwerke	550 437	41 658	256 842
Hüttenwerke des südwestlichen Gebietes	3 538	1 793	—
Hüttenwerke im Weichselgebiet	184 527	63 524	107 509
Zusammen	1 343 685	421 942	565 859

Die Betriebsergebnisse der Staatshüttenwerke liegen für 1895 noch nicht vor; es dürften aber die Productionszahlen denen des Vorjahres gleich angenommen werden können, und wäre demnach die Gesammterzeugung des Reiches für 1895 annähernd wie folgt zu veranschlagen:

			in 1894	in 1893
Roheisen	1 454 298 t	gegen	1 312 760 t	1 160 737 t
Schmiedeisen	464 810	„	459 206	436 000
Stahl	574 112	„	492 878	390 000

Roheisenerzeugung Grossbritanniens betrug

Jahr	Hochöfen unter Feuer	Roheisen-erzeugung	durchschnittl. jährliches Ausbringen eines Hochofens	einge-schmolzenes Eisenerz	verbrauchte Kohle	
					zusammen	für die t Roheisen
		t	t	t	t	t
1873	683	6 671 514	9 768	17 089 155	16 986 028	2,55
1874	649	6 087 268	9 380	16 107 742	15 536 876	2,55
1875	629	6 467 309	10 282	16 824 709	15 896 106	2,46
1876	585	6 660 893	11 386	18 098 839	15 837 955	2,38
1877	541	6 714 404	12 411	18 542 112	15 587 924	2,32
1878	498	6 483 148	13 018	17 576 577	15 338 102	2,21
1879	497	6 091 262	12 257	16 049 833	13 327 290	2,19
1880	567	7 873 221	13 886	21 424 128	17 254 351	2,19
1881	565	8 274 760	13 937	20 573 251	17 764 750	2,14
1882	570	8 724 066	15 306	21 589 453	18 081 042	2,07
1883	552	8 665 769	15 699	21 349 487	18 059 400	2,08
1884	476	7 936 715	16 254	19 189 705	16 335 045	2,06
1885	434	7 534 116	17 360	18 224 973	15 532 127	2,06
1886	399	7 121 911	17 824	17 574 243	14 477 710	2,03
1887	405	7 680 470	18 964	18 657 400	15 548 055	2,02
1888	425	8 126 932	19 122	19 458 508	16 389 367	2,01
1889	445	8 455 989	19 002	19 998 891	17 034 961	2,01
1890	414	8 030 681	19 400	19 521 339	16 427 235	2,04
1891	376	7 524 561	20 012	18 815 483	15 619 690	2,00
1892	362	6 816 603	18 830	16 605 965	14 081 923	2,07
1893	327	7 088 622	21 677	16 886 583	14 027 635	1,98
1894	325	7 542 195	23 207	18 088 862	15 123 057	2,00
1895	344	7 826 714	22 752	18 927 406	15 468 109	1,97

Italien. Während des Jahres 1895 waren 7 Hochöfen im Betrieb, die 9213 t Roheisen erzeugten im Werthe von 1 039 738 Lire (gegen 6 Oefen mit 10 329 t Erzeugung im Vorjahre bezw. 5 im Jahre 1893 mit 8038 t Erzeugung). Die Eisen- und Stahlwerke erzeugten zusammen 214 138 t im Werthe von etwa 54 Millionen Lire, gegen 196 343 t im Werthe von 50 Millionen Lire im Vorjahre.

Quecksilber in Californien (Flaschen):

	1894	1893	1892
New-Almaden	7 235	6 615	5 563
Napa Consolidated	4 390	6 120	5 680
Standard	4 214	5 211	3 208
Sulphur Bank	348	1 200	1 393
Great Eastern	1 368	1 137	1 630
New-Idria	1 005	870	848
Aetna Consolidated	3 575	3 795	1 592
Great Western	5 341	3 187	5 867
Redington	1 209	1 192	728
Zusammen einschliessl. der minder wichtigen Gruben	30 039	30 551	27 993

Vereinigte Staaten:

	1894	1895
Aluminium	371 t	386 t
Antimon	205 t	393 t
Blei	145 906 t	142 298 t
Gold	59 824 k	70 470 k
Kupfer	160 392 t	175 294 t
Quecksilber	1 056 t	1 179 t
Roheisen	6 764 572 t	9 597 449 t
Silber	1 550 387 k	1 441 087 k
Zink	67 135 t	74 245 t

Weltproduction an Gold und Silber. Die Goldproduction der Welt stieg im J. 1894 auf die bisher noch nie erreichte Höhe von 290 383 k und war um nicht weniger als 34 147 g grösser als im vorhergehenden Jahre 1893. Dagegen ist die Silberproduction um 134 680 k gesunken, da sie 1894 5 205 065 k und 1893 5 339 746 k betrug. Eine im Eng. Min. (Nr. 26 vom 29. Juni 1895) enthaltene Tabelle, welche nach officiellen Berichten und bezüglich jener Länder, von welchen solche nicht vorliegen, nach den Erhebungen des Directors der Vereinigten Staaten-Münze zusammengestellt wurde, gibt nämlich die Gold- und Silberproduction für 1894 wie folgt an:

	1894	
Länder	Gold	Silber
Vereinigte Staaten von Nord-Amerika	59 824 k	1 550 387 k
Australasien	65 281	562 263
Mexico	6 771	1 463 361
Russland	41 598	10 117
Deutsches Reich	3 315	193 151
Oesterreich-Ungarn	2 535	61 319
Schweden	94	2 869
Norwegen	—	4 705
Italien	176	28 885
Spanien	—	85 000
Griechenland	—	35 436
Türkei	12	1 516
Frankreich	279	98 677
Grossbritannien	99	7 932
Gebiet von Canada	1 648	20 202
Argentinische Republik	143	37 334
Columbia	4 353	52 511
Bolivia	101	684 418
Equador	103	240
Chile	698	88 680
Brasilien	3 339	—
Venezuela	1 213	—
Britisch-Guiana	4 308	—
Holländisch-Guiana	872	—
Französisch-Guiana	2 000	—
Peru	112	107 670
Uruguay	213	—
Central-Amerikanische Staaten . .	708	48 123
Japan	737	60 869
China	9 019	—
Afrika	73 585	—
Britisch-Indien	6 507	—
Korea	703	—
Total 1894	290 383	5 205 065
„ 1893	256 236	5 339 746

Zinkproduction der Welt nach Henry R. Merton & Co. in London (Tons à 1016 k):

	1895	1894	1893	1892
Rheinland, Belgien und Holland .	172 135	152 420	149 750	143 305
Schlesien	93 620	91 145	90 310	87 760
Grossbritannien	29 495	32 065	28 375	30 310
Frankreich und Spanien . . .	22 895	21 245	20 585	18 662
Oesterreich	8 355	8 580	7 560	5 020
Polen	4 960	5 015	4 530	4 270
	331 460	310 470	301 110	289 327
Vereinigte Staaten	78 206	64 409	69 949	76 895
Tons	409 666	374 879	371 059	366 222

Von dieser Weltproduction lieferten

Rheinland, Belgien und Holland:

	1895	1894	1893	1892
Vieille Montagne Ges.	63 545	54 030	54 305	53 770
Stolberg Ges.	16 385	15 170	15 135	14 950
Austro-Belge Ges.	9 855	9 595	9 855	9 720
G. Dumont & Frères	10 080	9 415	8 680	8 675
Rhein.-Nassauische Ges. . . .	9 085	8 165	8 205	8 040
Société de Boom	7 155	7 065	7 110	5 430
L. de Laminne	6 440	6 930	6 920	6 845
Escombrera Bleyberg Ges. . .	5 690	5 750	5 775	6 070
Grillo	6 195	5 615	5 625	5 550
Märk.-Westfäl. Bergw.-Ver. . .	6 155	5 620	5 620	5 540
Nouvelle Montagne Ges. . . .	6 815	5 290	5 290	5 240
Berzelius	5 535	5 350	5 345	5 290
Eschger Ghesquière & Co. . . .	4 205	4 375	4 370	4 100
Société Prayon	7 330	4 110	4 250	4 085
Zinkmaatschappy in Limburg . .	—	*700	*2 000	—
Société Campine	4 200	*2 810	*700	—
Schulte & Comp.	3 465	2 430	565	—
	172 135	152 420	149 750	143 305

Schlesien:

	1895	1894	1893	1892
Schlesische Actiengesellschaft .	25 950	25 230	25 255	24 915
G. von Giesche's Erben	19 860	19 385	18 920	18 295
Herzog von Ujest	21 140	17 265	17 210	17 085
Graf H. Henckel v. Donnersmarck	11 680	12 005	11 695	11 115
Gräfin Schaffgotsch	3 570	6 940	6 885	6 070
Graf G. Henckel v. Donnersmarck	4 400	4 185	4 215	4 070
H. Roth	3 320	1 805	1 775	1 845
Wünsch	2 155	1 980	2 075	2 120
Verein. Königs- und Laurahütte .	1 400	1 270	1 170	1 230
Baron von Horschitz'sche Erben .	—	935	960	875
Fiscus	145	145	150	140
	93 620	91 145	90 310	87 760

*) Geschätzt.

III. Gruppe.

Elektrochemie.

Allgemeines.

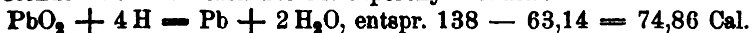
Elektricität aus Kohle. Beim Kohlenelement von Schrewsbury und Dobell (Engl. P. 1894 Nr. 12483) tauchen Kohlenelektroden in geschmolzene Nitrate, als Kathode dient das eiserne Schmelzgefäss. — Jacques (Am. P. 555511) verwendet in entsprechender Weise einen eisernen Tiegel mit Aetznatron; unter der eingehängten Kohle wird Luft eingeblasen. — Dieses Element ist nach Andrews und Reed (vgl. Z. Elektr. 3, 117) unbrauchbar. (Vgl. Kohlenelement von Borchers J. 1894, 346; 1895, 285.)

Elektricität aus Kohle. D. Tommasi (Elektrot. 1896, 654) erinnert an sein, schon 1884 beschriebenes Element. In der Mitte eines cylindrischen Glasgefässes befindet sich ein von einer dicken Bleisuperoxydschicht bedeckter Kohlenknopf; das Ganze ist in ein Leinwandsäckchen eingeschlossen. Diese Elektrode ist in eine durchlöcherte Kohlenröhre gesetzt; das Ganze ist in ein Glasgefäss gestellt, welches mit Stückchen aus Retortenkohle und einer concentrirten Kochsalzlösung, welcher Chlorcalcium zugesetzt ist, angefüllt ist. Das Niveau dieser Lösung darf die Mitte des Glasgefässes nicht übersteigen. Die Kohlenstückchen, welche nicht eintauchen, sind mit einer Chlorcalciumschicht bedeckt. Er gibt dafür folgende Theorie: Nach Tscheltzou entbindet der Uebergang eines Mol. Bleiprotoxyd in den Zustand des Bleisuperoxyds 12,14 Cal. Da die Bildungswärme des wasserfreien Bleiprotoxyds (PbO) 51 Cal. beträgt, so folgt, dass die Bildungswärme des Bleisuperoxyds (PbO_2) 63,14 Cal. beträgt. Bei der Zersetzung des Wassers durch die Kohle bei geschlossenem Stromkreise bildet sich Kohlensäure und der Wasserstoff wird frei gemäss der Gleichung:



$$C + 2\,H_2O = CO_2 + 4\,H, \text{ entspr. } 102{,}6 - 138 = -35{,}4 \text{ Cal.}$$

Andererseits wird in dem die Stelle der porösen Scheidewand vertretenden Leinwandsack das Bleisuperoxyd reducirt



$$PbO_2 + 4\,H = Pb + 2\,H_2O, \text{ entspr. } 138 - 63{,}14 = 74{,}86 \text{ Cal.}$$

Die aus beiden Reactionen entstehende Wärme ist: 74,86 — 35,40 = 39,46 Cal. Da 1 V. 46,3 Cal. entspricht, so würde die EMK des Kohlenelements sein: 39,46 : 46,30 = 0,85 V. Directe Messungen ergaben 0,6 bis 0,7 V.

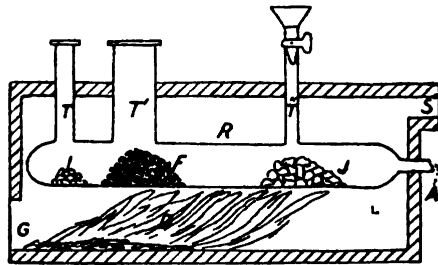
Kohlejonen und Kohlenelement versuchte A. Coehn (Elektrot. 2, 190). Um zu versuchen, ob sich ein Element construiren liesse, dessen Lösungselektrode aus Kohle bestände, handelte es sich darum, der Kohle eine noch elektronegativere Elektrode gegenüberzustellen. Jenseits der Kohle stehen am negativen Ende der Spannungsreihe noch die Superoxyde. Es wurde Bleisuperoxyd verwendet in der praktischen Form einer geladenen Accumulatorplatte. Stellt man diese einer Kohle in Schwefelsäure (unter den vorher gefundenen Bedingungen von Concentration, Temperatur u. dgl.) gegenüber, so ergibt sich ein Element, in welchem Kohle die Lösungselektrode bildet. Das Element ist im Stande, einen starken Strom zu liefern; es zeigt, durch einen äusseren Widerstand von 100 Ω geschlossen, die Spannung von 1,03 V. Es entsteht hier die Frage, ob überhaupt ein Antheil und welcher Antheil der Stromentwickelung den Vorgängen an der Kohle zufällt. Auch Platin, in Schwefelsäure einer Bleisuperoxydelektrode gegenübergestellt, zeigt eine Wirkung auf das Galvanometer im selben Sinne wie Kohle. Bis zu einer sichtbaren Sauerstoffentwickelung am Platin kommt es jedoch dabei nicht. Sobald das Platin mit Sauerstoff beladen ist, wird die Wirkung auf das Galvanometer verschwindend klein. Würde die Kohle ebenfalls nur als unlösliche Anode wirken, so müsste der Vorgang hier wie dort mit wachsender Sauerstoffbeladung zu Ende gehen. Dies ist jedoch nicht der Fall. Der Stromübergang währt, bis die Accumulatorplatte entladen ist. Eine frisch geladene Bleisuperoxydplatte an Stelle der entladenen stellt wieder einen Stromübergang in der früheren Stärke her. — Nach Coehn lässt sich somit ein Element herstellen, dessen Lösungselektrode aus Kohle besteht.

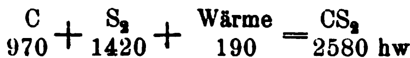
Elektrolytische Lösung von Kohlenstoff. F. Vogel (Z. Elektr. 2, 581 u. 616) gelangt dagegen zu folgenden Ergebnissen: 1. Es ist bisher noch nicht gelungen (und sehr unwahrscheinlich), Kohle auf elektrolytischem Wege in Lösung zu bringen. — 2. Kohle ist bisher aus einer Lösung von Kohlenstoffverbindungen nicht als Kation abgeschieden worden, sondern nur als inhärenter Theil eines Kations. Das Faraday'sche Gesetz hat sich, wenn auch Kohle allein weder Kation noch Anion sein konnte, bestätigt gefunden. — 3. Elemente herzustellen, deren Lösungselektrode aus Kohle besteht, ist Bartoli und Papasogli gelungen und durch Coehn verbessert worden.

Elektricität aus Kohle. Nach C. J. Reed (J. Frankl. 142, 1) sollte das ideale Element aus zwei unzerstörbaren oder doch einigermaassen dauerhaften festen Leitern bestehen, die sich mit einem Elektrolyten in Berührung befinden. Der Elektrolyt dagegen sollte aus zwei, durch eine poröse Scheidewand getrennten Lösungen bestehen, von denen eine durch diese Scheidewand hindurchfliesst. Jede dieser beiden

Lösungen sollte ein chemisches Reagens enthalten, welches bei der Berührung der Flüssigkeiten im Stande ist, sich in exothermischer Reaction mit dem anderen Reagens zu verbinden. Die arbeitende Substanz sollte im Stande sein, bei möglichst niedriger Temperatur so auf Kohlenstoff einzuwirken, dass ohne erhebliche Energieentwickelung oder Energieabsorption eine unbeständige, leicht zu CO_2 oxydirbare Kohlenstoffverbindung entsteht. Dieselbe Substanz müsste ausserdem im Stande sein, mit dem Luftsauerstoffe bei möglichst niedriger Temperatur und ohne erhebliche Energieentwickelung oder Energieabsorption eine unbeständige Sauerstoffverbindung zu bilden. Diese zwei Verbindungen der Umwandlungssubstanz einerseits mit dem Kohlenstoffe, andererseits mit dem Sauerstoffe würden dann die wirksamen Reagentien des Elementes sein; sie sollten sich in dem kalten Elektrolyten bei ihrer Berührung, unter Bildung von CO_2 und unter Rückbildung der Umwandlungssubstanz umsetzen können. Es sollten Vorkehrungen getroffen sein, dass der fortwährend aus dem Elemente abfliessende ausgenutzte Elektrolyt ebenso stetig durch regenerirte Lösungen ersetzt wird. (Vgl. Z. Elektr. 3, 88.) — Der erste Schritt bestehe in der Verbrennung des Schwefels in Luft unter Erzeugung von Schwefeldioxyd, SO_2 und unter Entwickelung von 71 000 w: $S + O_2 = SO_2 + 71\,000$ w. Das bei diesem Vorgange entstehende SO_2 wird in Wasser eingeleitet, man erhält so den oxydirend wirkenden Elektrolyten. Etwas Schwefelsäure mag zugesetzt werden um die Leitfähigkeit. Die Verbrennungswärme des Schwefels wird auf die Retorte *R* (Fig. 33) übertragen. Durch den Stutzen *T'* wird die Retorte bei *F* mit Kohle beschickt, während durch *T* bei *I* etwas Schwefel gehalten wird. Auf den Steinhaufen *J* schliesslich lässt man durch *T'* Wasser tropfen. Der zur anfänglichen Wärmeerzeugung dienende Schwefel wird bei *D* verbrannt. Durch *G* erfolgt die Luftzufuhr, während bei *S* das Schwefeldioxyd entweicht. Wenn die bei *F* liegende Kohle auf Dunkelrothglut gebracht ist und mit den bei *I* sich entwickelnden Schwefeldämpfen in Berührung kommt, so bildet sich nach folgender Gleichung Schwefelkohlenstoff:

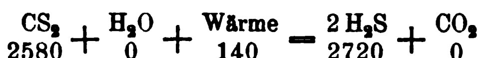
Fig. 33.





$$\underset{970}{C} + \underset{1420}{S_2} + \underset{190}{\text{Wärme}} = \underset{2580\ \text{hw}}{CS_2}$$

Kommen nun die Schwefelkohlenstoffdämpfe mit dem auf den heissen Ziegeln sich bildenden Wasserdämpfen bei *J* in Berührung, so findet hier eine Doppelumsetzung statt, welche unter Absorption von 140 hw Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd liefert:

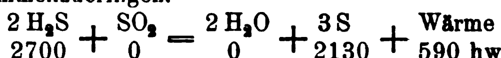


$$\underset{2580}{CS_2} + \underset{0}{H_2O} + \underset{140}{\text{Wärme}} = \underset{2720}{2\,H_2S} + \underset{0}{CO_2}$$

Die Endproducte, H_2S und CO_2, entweichen schliesslich bei *A*. Der Schwefelwasserstoff kann in Wasser absorbirt werden, wodurch man den reducirend wirkenden Theil des Elektrolyten erhält, oder es kann als Gas Verwendung finden. Es wurde nun an Energie aufgewandt:

3 Aeq. Schwefel = 3 × 710		2130 hw
1 Aeq. Kohlenstoff		970
	Im Ganzen	3100 hw
In H_2S übergeführt		2720
Wärmeverlust im Ofen		380

Die nächste Arbeit besteht nun darin, SO_2 und H_2S in gasförmigem Zustande zusammenzubringen.



$$\underset{2700}{2\,H_2S} + \underset{0}{SO_2} = \underset{0}{2\,H_2O} + \underset{2130}{3\,S} + \underset{590\text{ hw}}{\text{Wärme}}$$

In Fig. 34 befinden sich die Kohleelektroden *C* in Berührung mit einer der Lösungen entweder von SO_2 oder von H_2S, während die Kohleelektroden C^1 in die andre dieser Lösungen eingeführt sind. Die beiden Lösungen sind durch grosse Zellen *E* von einander getrennt. Dem Apparate Fig. 35 können die Gase als solche zugeführt werden. Ein Gas wird durch die Rohrleitung *P* in das Innere der Kohleelektroden *C*, das andre Gas durch die Rohrleitung P^1 in die ebenfalls hohlen Kohle-

Fig. 34.

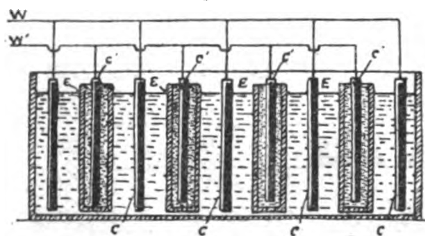
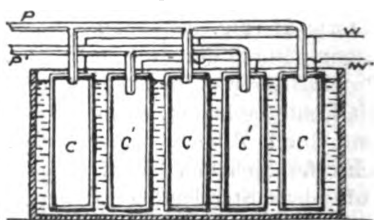


Fig. 35.



elektroden C^1 befördert. Beide wieder tauchen in verdünnte Schwefelsäure ein. Drahtleitungen *W* und W^1 stellen in diesem wie in dem zuerst erörterten Falle den Stromkreis her. Wenn Gase benutzt werden, so sollten dieselben unter so starkem Drucke in die Hohlkörper eingepumpt werden, dass sie durch die Poren stetig in den Elektrolyten eindringen. Der während des Vorganges ausscheidende Schwefel wird durch Filtration oder Decantation wiedergewonnen. Endergebniss:

1 At. Kohlenstoff verbraucht: . .	970 hw	
3 At. Schwefel verbraucht: . . .	2130	
3 At. Schwefel wiedererhalten: . .		2130 hw
Wärmeverlust im Ofen:		380
In elektrische Energie übergeführt:		590
	3100 hw —	3100 hw

Der Schwefel kann also aus der Rechnung fortfallen, so dass wir als Netto-Umsatz von 1 At. Kohlenstoff 590 hw in elektrische Energie überführen, also eine Maximalmenge Energie von

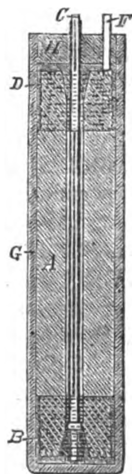
$$E = \frac{590}{970} = 61 \text{ Proc.}$$

gewinnen könnten. Dieses Ziel wird aber praktisch nicht erreicht. Nach der Theorie musste man eine elektromotorische Kraft von: 29 000 : 4 × 23 260 = 0,63 Volt erwarten; die höchste elektromotorische Kraft aber, welche Reed im geschlossenen Stromkreise erreichen konnte, war 0,36 Volt, so dass der endliche Wirkungsgrad dieses Processes nicht 61, sondern 35 Proc. beträgt.

Gaselement. Nach A. H. Bucherer (D. R. P. Nr. 88 327) wird der aus kohlenstoffreichem Eisen oder Nickel bestehenden hohlen Anode Kohlenoxyd zugeführt, so dass infolge der Eigenschaft des kohlenstoffreichen Eisens und Nickels, Kohlenoxyd zu absorbiren, eine Vereinigung des letzteren mit dem der Kathode zugeführten Sauerstoff zu Kohlendioxyd und dadurch ein elektrischer Strom erzielt wird. Als Elektrolyt werden geschmolzene Alkalicarbonate, Li_2CO_3, Na_2CO_3, K_2CO_3, oder Mischungen derselben verwendet. Die Elektroden bestehen aus einer Anzahl im Kreise angeordneter und mit einander in Verbindung stehender Röhren.

Thermoelement soll nach A. Wunderlich (D. R. P. Nr. 83 859) so gestaltet werden, dass es vollständig mit einer feuerfesten Umhüllung *G* (Fig. 36) versehen werden kann. Zu diesem Zweck erhält die Kohle *A* Cylinderform. Das Kupfer wird in Gestalt zweier Kapseln *D* und *B* mit Schraubgewinde auf die Enden des Kohlencylinders aufgebracht. Die Ableitung der Kapsel *D* wird in Form eines isolirten Kupferstiftes *C* durch eine Bohrung des Cylinders hinausgeführt und durchdringt ebenso wie die andere Ableitung *F* die Isolirschicht *H*, welche Kohle und Kupfer luftdicht abschliesst. Der zu erwärmende Pol des Elementes (Kupferkapsel *B*) kann dauernd im Glühen erhalten werden.

Fig. 36.



Zur Heizung von Thermosäulen werden nach F. Grünewald (D. R. P. Nr. 84 183) in die mit Wärmeschutzmasse umgebene Säule ausserhalb derselben erwärmte Bolzen eingeführt.

Aufbau von Thermoelementen beschreibt derselbe (D. R. P. Nr. 85 829) und empfiehlt ferner (D. R. P. Nr. 87 302 u. 88 645) Dampfkessel mit Thermosäulen zu versehen (vgl. J. 1882, 1142).

Gülcher'sche Thermosäule. Nach Angabe der Firma Jul. Pintsch liefert

Säule Nr. 1, aus 26 Elementen bestehend, eine elektromotorische Kraft von 1,5 Volt,
Säule Nr. 2, aus 50 Elementen bestehend, 3,0 Volt.
Säule Nr. 3, aus 66 Elementen bestehend, 4,0 Volt.

Der innere Widerstand beträgt bei Nr. 1 etwa 0,25, bei Nr. 2 etwa 0,50 und bei Nr. 3 etwa 0,65 Ohm, so dass (bei gleich grossem äusserem Widerstand) jede der drei Grössen eine Stromstärke von annähernd 3 Ampère liefert. Nr. 1 wird meist nur zu Demonstrationszwecken in Schulen, zum Betriebe kleiner Inductionsapparate u. dgl. benutzt. — Nr. 2 dient zu elektrolytischen und galvanoplastischen Arbeiten in chemischen und physikalischen Laboratorien u. s. w. — Nr. 3 eignet sich am besten zum Laden von Accumulatoren, zum Betriebe von elektro-medicinischen und zahnärztlichen Apparaten, für Telegraphenzwecke u. s. w. Der Gasverbrauch beträgt durchschnittlich bei der

Säule Nr. 1: 70 l/Std.
Säule Nr. 2: 130 l/Std.
Säule Nr. 3: 170 l/Std.

Hiernach berechnet sich die totale elektrische Energie der Gülcher'schen Säule auf 70 Volt-Ampère für 1 cbm stündlichen Gasverbrauch.

Spannungsregler für Thermosäulen von H. Danneel (Z. Elektr. 3, 81) ist empfehlenswerth.

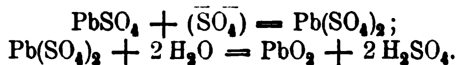
Herstellung der wirksamen Masse für elektrische Sammler. Nach Meissner & Cp. (D. R. P. Nr. 87 152) soll den zur Herstellung der Masse dienenden Bleioxyden ein innerer Zusammenhalt dadurch gegeben werden, dass ihnen Stoffe aus der Gruppe der Pflanzenbasen (Cinchonin, Morphin, Chinin) entweder rein oder als Salze zugesetzt werden. Diese Stoffe werden bei der Formation an der Anode oxydirt, wodurch saure Verbindungen entstehen — Chinin wird beispielsweise zu einer Tricarbonsäure oxydirt —, welche an die Bleioxyde gebunden werden.

Accumulatorelektroden. Nach Krecke (D. R. P. Nr. 89 421 u. 89 422) wird Gerbsäure mit Mennige oder Harnsäure mit Bleicarbonat verwendet.

Stromsammler nach G. Holub u. A. Duffek (D. R. P. Nr. 83 858), — C. Luckow (D. R. P. Nr. 84 423), — J. A. Timmis (D. R. P. Nr. 85 827); ferner verschiedene engl. Patente.

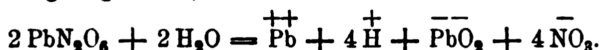
Accumulatoren. Nach H. A. Earle (Z. Elektr. 2, 517) ist ein idealer Accumulator derjenige, der unzerstörbar ist.

Ueberschwefelsäure in Bleiaccumulatoren. Nach K. Elbs u. O. Schönherr (Z. Elektr. 2, 471) ist für die Reactionen, auf welchen die Leistung des Bleiaccumulators beruht, die Ueberschwefelsäure bedeutungslos. — Nach Elbs (das. 3, 71) hat man die Bildung des Bleisuperoxydes in den Accumulatoren im Sinne nachstehender Gleichungen sich vorzustellen:



$$PbSO_4 + (\overline{SO_4}) = Pb(SO_4)_2;$$
$$Pb(SO_4)_2 + 2\,H_2O = PbO_2 + 2\,H_2SO_4.$$

Vorgänge im Bleiaccumulator. Nach C. Liebenow (Z. Elektr. 2, 420 u. 653; 3, 71) tragen bei der geringen Löslichkeit der Bleisalze und dem geringen Dissociationsgrade des Wassers die Ionen des Bleies wie des Wassers fast nichts zur Leitfähigkeit des Elektrolyten bei. Die Leitfähigkeit wird vielmehr in völlig überwiegendem Maasse durch die Ionen der Schwefelsäure bedingt. Dagegen fallen, sobald ein Ladestrom von nicht zu erheblicher Intensität den Accumulator durchfliesst, zunächst nur die Ionen PbO_2 und Pb aus, da hiermit die geringste Stromarbeit verbunden ist. Wegen ihrer geringen Menge würden dieselben jedoch in unmittelbarer Nähe der Elektroden sehr schnell erschöpft sein, wenn nicht aus dem an den Elektroden selbst angehäuften Bleisulfat nach der Fällung sofort neue Molecüle in Lösung gingen, durch deren Dissociirung Ersatz für die abgeschiedenen Ionen geleistet wird. Erst wenn alles Bleisulfat einer der beiden Platten durch den Zustand des Gelöstseins und der Ionisirung hindurchgegangen und in Bleisuperoxyd bezw. Bleischwamm übergeführt ist, scheiden sich bei weiterem Stromdurchgang an dieser die am nächstleichtesten ausscheidbaren Ionen aus, das sind die Hydroxyl-, bezw. Wasserstoff-Ionen. Das Blei wandert in alkalischer Lösung im wesentlichen der Richtung des positiven Stromes entgegen. Diese Thatsache steht nur dann im Einklange mit den Ansichten, welche man über die Art der Elektricitätsleitung elektrolysirbarer Körper besitzt, wenn das Bei im unzersetzten Elektrolyten negativen Elektroden angehört. Das Vorkommen negativer PbO_2-Ionen in der Natur ist damit erwiesen. Somit spaltet sich z. B. Bleinitrat in wässeriger Lösung nicht nur in gewöhnlicher Weise in Pb-Kationen und NO_3-Anionen, sondern es entstehen nebenher, wenn auch nur in geringer Zahl, weitere Ionen nach dem Schema:



$$2\,PbN_2O_6 + 2\,H_2O = \overset{++}{Pb} + 4\,\overset{+}{H} + \overset{--}{PbO_2} + 4\,\overset{-}{NO_3}.$$

Vorgänge im Blei-Stromsammler. W. Löb (Z. Elektr. 2, 495; 3, 100) wendet sich gegen Elbs.

Kohleelektrode für elektrolytische Zwecke. Nach E. Steffahny (D. R. P. Nr. 90032) werden aus Theer, Russ und gemahlenem Graphit gepresste Kohle vor dem Brennen, mit einem steinpflasterartigen Ueberzuge von haltbarerer Kohle, vortheilhaft von billigen Retortengraphitbruchstücken versehen, welche ganz oder zum Theil in die noch weiche Kohlenmasse eingepresst oder aber durch ein geeignetes Bindemittel auf letztere aufgekittet werden, worauf dann das Brennen erfolgt. Es ist zweckmässig, dafür zu sorgen, dass die dergestalt hergestellte neue Oberfläche in Folge ihrer Vertiefungen und Rauhigkeiten ein Mehr- oder Vielfaches der ursprünglichen Fläche darstellt. Diese Pflasterung der gepressten Kohlen kann ringsum oder nur auf zwei oder einer Seite derselben stattfinden.

Bei einer derartig geschützten Kohle wird die als Unterlage dienende gepresste Kohle nur als Stromleiter wirken, während die aufgepflasterte oder aufgespickte Kohle der zerstörenden elektrolytischen Stromwirkung

ausgesetzt ist, dieser aber genug Widerstand leisten kann, einmal in Folge ihrer grösseren elektrolytischen Festigkeit, dann aber auch, weil sich die zerstörende Stromwirkung, auf eine grössere Fläche vertheilt, abschwächt. Die Kohlen können auch, obgleich weniger vortheilhaft, so hergestellt werden, dass die gepresste Kohle mit Nuthen oder Löchern versehen wird, welche nach dem Brennen ein nachheriges Einsetzen, Aufsetzen oder Aufschrauben von haltbarerer Kohle, insbesondere von Retortengraphitbruchstücken ermöglichen.

Platinelektrode für elektrolytische Zwecke von W. C. Heräus (D. R. P. Nr. 88341). Zwei oder mehrere Stäbe aus leitendem Material, welche mit Platinblech gut anschliessend überzogen sind und wie solche bereits als Elektroden verwendet worden sind, werden oben durch leitende oder nicht leitende Stege mit einander verbunden, und dann wird der Zwischenraum zwischen ihnen, soweit sie in das elektrolytische Bad eintauchen, durch ein dünnes Platinblech überbrückt. Bei diesem Platinblech kommen naturgemäss beide Seiten als elektrolytisch wirksame Flächen zur Wirkung, während die Füllung der durch das Blech mit einander verbundenen Röhren für die zweckmässige Zuleitung viel grösserer Strommengen sorgt, als das Platinblech allein, ohne Schaden zu leiden, zuzuleiten im Stande wäre. Die Platinröhre muss vor oder nach dem Einführen der Füllung unten sorgfältig mit Platin verschlossen werden, damit die elektrolytische Flüssigkeit nicht in das Innere der Röhre gelangen kann.

Elektrodensystem von C. Kellner (D. R. P. Nr. 85818) besteht wesentlich aus Platindrähten. Die Fig. 37 und 38 zeigen in perspectivischer Ansicht und in der Draufsicht eine viereckige Ausführungsform des Elektrodensystems, Fig. 39 zeigt in kleinerem Maassstabe den Querschnitt einer ebenfalls viereckigen Ausführungsform,

Fig. 37.

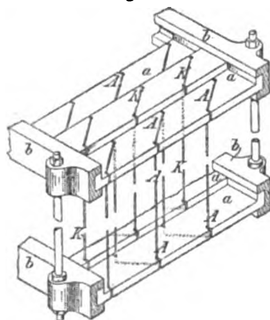


Fig. 38.

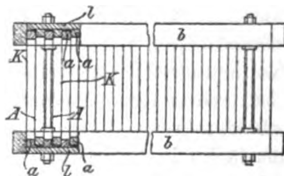


Fig. 39.



wobei Platindrähte über zwei flache Streifen *a* von Hartgummi oder anderem von der zu zersetzenden Flüssigkeit nicht angreifbaren Material herumgelegt bezw. in Kerben dieser Streifen eingelegt werden, und die

Bewickelung dieser Streifen in solcher Weise vorgenommen wird, dass nach Aneinanderschieben derselben in mit Nuthen versehenen Leisten *b* die die Kathoden bildenden Drähte *H* des einen Streifenpaares zwischen die die Anoden bildenden Drähte *A* des nächsten fallen, und umgekehrt, also versetzt gegen dieselben erscheinen, und jeder Draht *K* oder *A* von mehreren entgegengesetztpoligen Drähten *A* bezw. *K* umstellt ist. Die verschiedenpoligen Leisten sind in den Längsnuthen verschieden hoch angebracht oder mit Randverstärkungen, die abwechselnd nach oben und nach unten gekehrt sind, in die Längsnuthen eingesetzt, so dass die gleichpoligen Drähte je in einer Ebene liegen und leicht durch Aufgiessen einer Schicht *l* einer leicht schmelzbaren Legirung leitend verbunden werden können. — Die Fig. 40 und 41 zeigen in senkrechtem und wagrechtem Schnitt die Anordnung derartiger Elektroden in runder

Fig. 40.

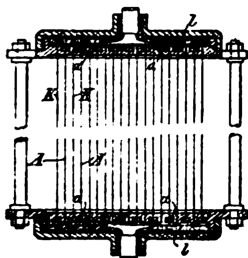
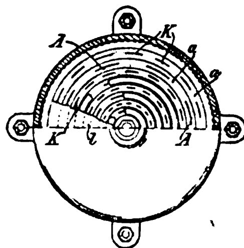


Fig. 41.



Form, bei welcher die Drähte *A* und *K* nicht herumgelegt, sondern durch verschieden hohe Hartgummiringe bezw. Scheiben *a* nahtartig gezogen und an den Endplatten mit einer Schicht *l* einer leicht schmelzbaren Legirung ebenfalls vergossen werden, so dass die Drähte *A* an der einen Endplatte, die Drähte *K* an der anderen Endplatte in leitender Verbindung stehen, während sie von den bezüglichen gegenpoligen Drähten durch Isolirschichten getrennt sind. Diese Drahtelektroden können selbstverständlich auf bekannte Weise auch auf Spannung geschaltet werden, in welchem Falle die Stromzuführungen dann nur an den Enden der Drähte erfolgen.

Diaphragma aus Hartgummifilz empfiehlt F. Heeren (D. R. P. Nr. 86 101). Die Herstellung dieses Diaphragmas geschieht in der Weise, dass man feine, ganz gleichmässig nach ihrer Feinheit sortirte Hartgummidrehspäne in einer Lage, deren Dicke nach der herzustellenden Platte bemessen werden muss, auf einer auf etwa 130° erwärmten Metallplatte gleichmässig ausbreitet und durch vorsichtiges Klopfen so schon eine Verfilzung erzeugt. Vermittelst einer ebenfalls erhitzten zweiten Metallplatte werden jetzt diese bereits verfilzten Späne zusammengepresst. Die Grösse des anzuwendenden Druckes ist nach der gewünschten Dichtigkeit des Filzes abzumessen. Der Hartgummifilz muss einige Stunden unter diesem Druck verweilen, und darf der Filz

nicht eher zwischen den Platten herausgenommen werden, als bis die Platten unter Druck vollständig erkaltet sind.

Herstellung nitrirter, besonders als elektrolytische Membran verwendbarer Gewebe. Nach E. Steffahny (D.R.P. Nr. 88 681) lässt sich eine gleichmässige Nitrirung und grosse Haltbarkeit dadurch erzielen, dass zuerst die einzelnen für das Gewebe bestimmten Bestandtheile, wie Fäden, Bänder, Schnüre aus Baumwolle oder anderen Pflanzenstoffen, für sich nitrirt und dann erst zu noch vergrösserter Haltbarkeit unter Mitbenutzung von passenden mineralischen Stoffen, wie Asbestschnur oder Glas, zu dem Gewebe vereinigt werden. Man kann z. B. hierbei so verfahren, dass man die organischen Bestandtheile als Kette, die mineralischen als Schuss für das Gewebe benutzt, oder umgekehrt.

Diaphragmenelektroden für elektrolytische Zwecke. Nach J. Hargreaves und Th. Bird (D. R. P. Nr. 85 154) breitet man das breiförmige Diaphragmenmaterial (etwa aus Asbest) auf der einen Seite der durchlässigen, zweckmässig aus Metalldrahtnetz bestehenden Elektrode aus und lässt alsdann erhärten. Auf solche Weise erhält man eine Diaphragmaelektrode, bei welcher das Diaphragma eine ganz dünne Schicht bilden kann und doch durch die als Träger dienende Elektrode haltbar wird.

Poröse Zelle mit Schutzleisten für die Lösungs-Elektrode. Nach V. Jeanty (D. R. P. Nr. 83 857) wird die Zelle an den gegenüberstehenden Innenwandungen mit Isolirstäbchen versehen. Dadurch sollen Theile der eingetauchten Elektrode längere Zeit hindurch vor Verfall geschützt bleiben, so dass sie für den früher der Zersetzung ausgesetzten Theil der Elektrode als Tragerippen dienen.

Zur Verminderung der Polarisation bei der Elektrolyse empfiehlt C. Hessel (D. R. P. Nr. 86 010) Kathoden aus lothrecht stehenden dünnen Drähten bei gleichzeitiger Circulation des Elektrolyten in der Weise, dass die an den Kathoden sich ansetzenden Wasserstoffbläschen, welche schon an sich an den dünnen Drähten schwer haften bleiben, durch den kreisenden Elektrolyten sofort nach ihrer Bildung hinweggeführt werden. Die Kathoden werden z. B. aus einzelnen dünnen Kupferdrähten, welche in einem kupfernen Rahmen senkrecht angeordnet sind, hergestellt. Die Lösung des elektrolytisch zu behandelnden Salzes befindet sich in einem oberhalb des elektrolytischen Apparates aufgestellten Behälter, aus welchem die Lösung durch ein Rohr am Boden in die Zelle des Apparates eindringt, aus dem sie oben wieder abfliesst. — Diese Construction der Kathoden bewirkt in der Verbindung mit der Circulation des Elektrolyten eine sofortige Entfernung der sich bildenden Wasserstoffbläschen, wodurch die Polarisation auf das möglichst geringste Maass herabgemindert wird. Die Adhäsion zwischen den Wasserstoffbläschen und den Kathoden ist an und für sich in Folge der Form der letzteren sehr gering, so dass die Bläschen schon von selbst leicht dem Auftriebe folgen und aufwärtssteigen können,

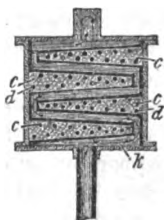
wobei sie auch nicht, wie bei netzförmigen Kathoden, durch querliegende Drähte aufgehalten werden. Eine unbedingte Sicherheit in der Entfernung der Wasserstoffbläschen wird aber erst durch die Circulation des Elektrolyten hervorgerufen. Da der Elektrolyt am Boden des Apparates eintritt und diesen am oberen Ende wieder verlässt, so wird durch die Bewegung der Flüssigkeit der Auftrieb der Wasserstoffbläschen noch unterstützt und die letzteren werden von den Kathoden hinweg aus dem Apparat herausgeführt.

Chemie des elektrischen Lichtbogens ist nach S. P. Thomson (Z. Elektr. 2, 570) noch nicht völlig erforscht. Dewar hat gezeigt, dass sich nicht allein Kohlensäure und Kohlenoxyd bildet, sondern auch Stickstoffverbindungen, Blausäure, Cyan, salpetrige Säure u. dgl. Es ist bisher von keinem Schriftsteller auf den Geruch der Bogenlampe aufmerksam gemacht worden. Der Lichtbogen hat aber ganz bestimmt einen durchaus charakteristischen Geruch, der wahrscheinlich daher kommt, dass die Kohle sich mit Sauerstoff und Stickstoff verbindet, und dass diese beiden Gase sich auch untereinander verbinden, so dass die Möglichkeit gegeben ist zur Bildung chemischer Verbindungen, die (mehr oder minder giftig) glücklicherweise nur in kleinen Mengen auftreten, aber doch ausreichen, um der Luft, worin der Bogen brennt, einen eigenthümlichen Geruch zu verleihen. Die Flammenbogen mit hoher Spannung bringen sehr bald einen wahrnehmbaren Geruch hervor, während ein normaler Bogen, wie er gewöhnlich mit 40 bis 50 Volt erzeugt wird, nur sehr geringe Mengen der unangenehmen stickstoffhaltigen Verbindungen in Freiheit setzt.

Elektricität als Wärmequelle.

Die elektrische Wärmevorrichtung für Flüssigkeiten von P. Stotz (D. R. P. Nr. 85 854 u. 87 859) besteht aus einem Gehäuse mit einem zickzackförmigen flachen Kanal *k* (Fig. 42) von spaltförmigem Querschnitt, dessen Zacken durch keilförmige, von elektrischen Heizdrähten *d* durchzogene Isolirkörper *c* ausgefüllt sind.

Fig. 42.



Elektrischer Sieder von F. W. Schindler-Jenny (D. R. P. Nr. 86 801).

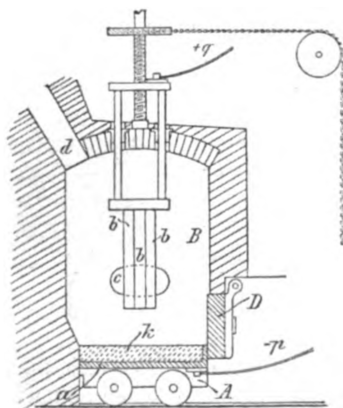
Zum Heizen mittels Elektricität werden nach F. Le Roy (D. R. P. Nr. 86 643) Siliciumkörper verwendet, welche von dem sie durchfliessenden Strome zur Glut erhitzt werden und so eine sichtbare Wärmequelle bilden. Das Silicium ist ein elektrischer Leiter, welcher beim Glühen an der Luft sich nicht verändert, also auch nicht oxydirt wird, und einen sehr hohen Schmelzpunkt besitzt. (Vgl. J. 1895, 300.)

Verarbeitung von Erdalkalisulfaten, -sulfiden, -polysulfiden u. s. w. auf Schwefel bez. Schwefelverbindungen und Erdalkali-

hydroxyde geschieht nach E. Jacobsen (D. R. P. Nr. 89959) unter gleichzeitiger Gewinnung von Carbiden durch Erhitzen der Sulfate, Sulfide u. dgl. im Gemisch mit Kohle durch den elektrischen Lichtbogen gemäss D. R. P. Nr. 77168. Wenn man Sulfide oder Sulfate einer genügend hohen Erhitzung mit Kohle im elektrischen Lichtbogen unterwirft, so gewinnt man neben den Carbiden je nach den Arbeitsbedingungen Schwefel, Schwefelkohlenstoff, schweflige Säure, also eine Reihe für die Technik werthvoller Producte. Ferner löst sich auf diesem Wege mit Leichtigkeit die Frage der Ueberführung der massenhaft natürlich vorkommenden und künstlich herstellbaren Erdalkalisulfate in die Hydroxyde, indem die aus ersteren gewonnenen Carbide mit Wasser Acetylen und Hydroxyde liefern. Die Gewinnung dieser Nebenproducte ist geeignet, die Darstellung der Carbide zu verbilligen, und dürfte daher das Verfahren z. B. für Zuckerfabriken und Fabriken der chemischen Grossindustrie wichtig sein. Erstere können ihren Aetzstrontian aus Cölestin herstellen und gleichzeitig Acetylen, Schwefel, schweflige Säure, Schwefelkohlenstoff gewinnen; letzteren ist eine vortheilhafte Aufarbeitung der Sodarückstände ermöglicht. Zunächst werden die mit der drei- bis fünffachen Menge Kohle gemischten Sulfate zu Sulfiden reducirt, die dann weiter in Schwefel und Erdalkalimetall zerfallen, deren ersterer als solcher oder in Verbindung mit Kohlen- oder Sauerstoff austritt, letzteres sich mit überschüssigem Kohlenstoff zu Carbid verbindet.

Destillation von Fettstoffen, Gummi und Harz mit Hilfe des elektrischen Stroms. Der Apparat von V. J. Kuess (D. R. P. Nr. 87485) wird ausführlich beschrieben (Z. angew. 1896, 511).

Fig. 43.



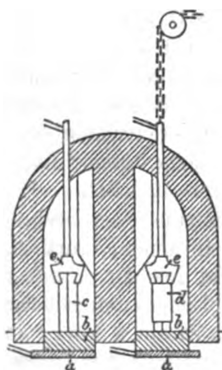
Elektrischer Ofen zur Darstellung von Calciumcarbid. Nach A. Tenner (D. R. P. Nr. 88364) ruht der Boden des Ofens auf einem Wagengestell *A* (Fig. 43), welches auf Schienen läuft, um unter den gemauerten, mit Thüren versehenen Ofenobertheil *B* nach Bedarf eingefahren bez. auswärts zurückgezogen werden zu können. Dieser Boden besteht aus einer starken Eisenplatte *a*, auf welche eine ungefähr 20 cm hohe Schicht *k* von Elektrodenkohle oder Koks (mit Steinkohlentheer) aufgebracht wird, so dass sie die Herdsohle bildet. Indem die Eisenplatte *a* mit den stromzuführenden Kabeln *p* des einen Dynamopols verbunden ist, stellt sie in Gemeinschaft mit der Koksdecke *k* zugleich die eine Elektrode des Ofens dar.

Auf diese Elektrodensohle wird das aus einer gleichförmigen Mischung von Kohle und Kalk bestehende Beschickungsmaterial nicht früher, als bis der Ofen geschlossen, zusammengestellt und in Betrieb gesetzt ist, mittels mechanischer Zuführvorrichtung allmählich aufgeschüttet. Entsprechend der Vermehrung der Schichthöhe bezw. zur Regelung müssen die oberen zu einem Bündel vereinigten, mit den Speisekabeln *q* an geeigneten metallenen Fassungen verbundenen Elektrodenkohlen *b* gehoben werden, zu welchem Zwecke dieselben in aufziehbarer Aufhängung mit Spindelantrieb angeordnet sein können. Eine Beschickungsöffnung ist bei *c* an der jenseitigen Ofenwand ersichtlich gemacht; der Abzug für die Gase ist mit *d* bezeichnet. Durch mechanische, unter Zuhilfenahme von Stocher- oder Aufrührwerkzeugen bewerkstelligte Beschickung kann den Unterenden der Kohlenelektroden *b* das umzuwandelnde Behandlungsgut in gleichförmiger Ausschüttung dargeboten werden. Es ist zu bemerken, dass sich das Material vermöge Kraterbildung trichterförmig um die Kohlenunterenden anordnet. — Sofern man alle Oeffnungen, mit Ausnahme des Abzuges *d*, dicht abschliessbar macht, lässt sich der Durchzug von Luft durch den Ofen fast völlig vermeiden, so dass der sonst vorhandene Uebelstand des Mitfortreissens von Material zum Abzuge in Fortfall kommt, während auch vermöge Entziehung des Sauerstoffs der übermässigen nutzlosen Verbrennung eines Theils des Elektrodenmaterials und Beschickungsgutes vorgebeugt wird. Durch die mit dargestellte Ummantelung der oberen Kohlen *b* mit einem schmiedeisernen Gehäuse lässt sich überdies die Haltbarkeitsdauer derselben erheblich verlängern. — Die Rohmischung, bestehend aus 56 Th. Kalk und 36 Th. dichter Kohle, wird mittels geeigneter Zerkleinerungs- und Mischmaschinen beschickungsfertig vorbereitet. Nach Einschiebung des die Ofensohle bildenden Wagens *A* wird zunächst die an der Ofenbrust vorgesehene Thür dicht geschlossen. Nunmehr wird der elektrische Arbeitsstrom von der Dynamomaschine eingeschaltet, von 1700 bis 2000 Amp. und 65 bis 100 Volts, und zugleich werden die oberen Elektroden *b* zur Lichtbogenbildung der Sohlenschicht *k* genähert. Darauf wird die Rohmischung mittels mechanischer Beschickungsvorrichtung in den Ofen geschaufelt, so dass der Lichtbogen etwa 30 cm hoch um die Elektroden herum von derselben bedeckt liegt; hierdurch lässt sich der Lichtbogen leichter gleichmässig halten. Das zeitweise Aufrühren der Mischung während des Betriebes ist deshalb nothwendig, weil die Gase, die sich beim Lichtbogen bilden, beständig im Material Kanäle bilden, welche andernfalls nicht leicht von selbst zerfallen, so dass dann zu wenig Material in den Lichtbogen gelangt. Die Zuführung des Materialgemisches wird mehrere Stunden lang fortgesetzt, wobei eine ständige Ueberwachung der Hublage der oberen Kohlenelektroden mittels der Spindelhebevorrichtung nothwendig ist. — Merkt der das Handrad Bedienende, dass die Spannung sinkt, so hebt er die Kohlenstäbe. Bei etwaiger Unterbrechung sinkt die Stromstärke auf Null; in diesem Falle müssen die Elektrodenkohlen schnell gesenkt

werden. Zwar entsteht das Calciumcarbid in schmelzflüssiger Form zwischen den Elektroden und verbleibt auch in der Kernmitte längere Zeit flüssig, indessen ist sein Wärmeleitungsvermögen zum Vortheile der Schonung der unteren Elektrodensohle zu gering, als dass man die auf dieser Herdsohle theilweise auseinanderfliessende, jedoch rasch gegen die Ofenwandungen hin erstarrende Masse durch ein Stichloch ununterbrochen abführen könnte. Daher ist bei der neuen Ofenconstruction gänzlich von der Anbringung eines Stichloches abgesehen. Mit der Beschickung wird fortgefahren, bis die Anhäufung bis zu einer gewissen, von den Ofendimensionen abhängigen Grenze fortgeschritten ist. Nunmehr hebt man die Elektroden zeitweilig in die Unterbrecherlage und findet auf der Fläche des Wagengestells *A*, das nach Oeffnung der Thür *D* herausgefahren wird, das Product in Form eines mehr oder weniger ausgedehnten Kuchens. Nach Absonderung des hinreichend rein befundenen krystallinischen Productes verbleiben auf der Sohle noch Rückstände, die bei einer zweiten Charge unter Berücksichtigung ihres durch eine Analyse festzustellenden Gehalts an Kalk und Kohle wieder benutzt werden können. Wenn etwa durch Aufwirbelung beim Beschicken ein Theil des Materials in den Abzug *d* gelangt, so kann derselbe, wofern ein möglichst gerade aufsteigender Abzugskanal anzuordnen ist, wieder nachträglich in den Ofenraum zurückfallen und geht somit nicht für den Arbeitsprocess verloren. Der Ofenbetrieb braucht bei der vorbeschriebenen Anordnung nicht unterbrochen zu werden, da man, sobald ein Wagen *A* herausgefahren ist, sogleich einen bereit gehaltenen anderen Wagen unter dem Ofen einfahren kann.

Herstellung von Calciumcarbid (Industries 1896, 322). Der in Spray benutzte Ofen ist von gewöhnlichen Ziegeln aufgemauert und enthält 2 Zellen, welche durch je zwei eiserne über einander befindliche Thüren verschlossen werden und mit einem Schornstein in Verbindung stehen. Die Grundfläche, im Innern gemessen, beträgt 0,76 × 0,91 m. Der elektrische Strom wird durch 16 Kupferdrähte von 19 mm Durchm. zu der Eisenplatte *a* (Fig. 44) geleitet, welche mit einer rd. 178 mm hohen Schicht *b* von Kohlenstabstückchen oder von einer Mischung aus Koks und Kohlentheer bedeckt ist. Die obere Elektrode *c*, die ebenfalls mit 16 Kupferdrähten verbunden ist, besteht aus 6 Kohlenstäben von 914 mm Länge, die durch ein Eisenblech *d* umhüllt und in einem Halter *e* befestigt sind. Mit Hilfe einer Kette lassen die Halter sich auf und nieder stellen. Die Spannung des Stromes kann zwischen 50 und 100 V. geregelt werden. Zum Betrieb der 2 vorhandenen Oefen dient ein Wasserrad von 300 Pf. Leistung. (Z. Ingen. 1896, 556.) Obwohl diese Oefen während eines

Fig. 44.



12monatlichen Betriebes zufriedenstellende Ergebnisse lieferten, so wurde doch als Uebelstand empfunden, dass sie erst erkalten mussten, bevor man sie ausräumen konnte. Dieser Fehler ist beim Bau der neuen Anlage in Niagara-Falls vermieden worden, indem man der unteren Elektrode (Fig. 45 und 46) die Form eines Wagens gab, der auf einem Gleise bewegt werden kann. Auch während des Betriebes werden die Wagen rd. 50 mm mit Hilfe des Stabes *a* vor- und wieder

Fig. 45.

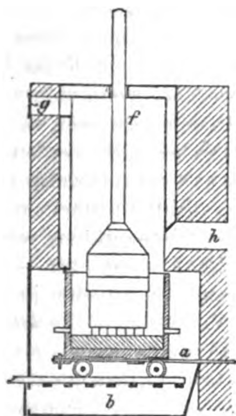
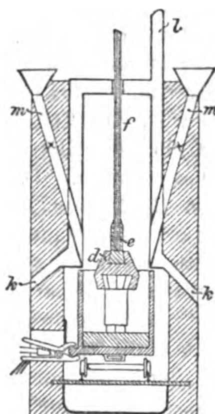


Fig. 46.



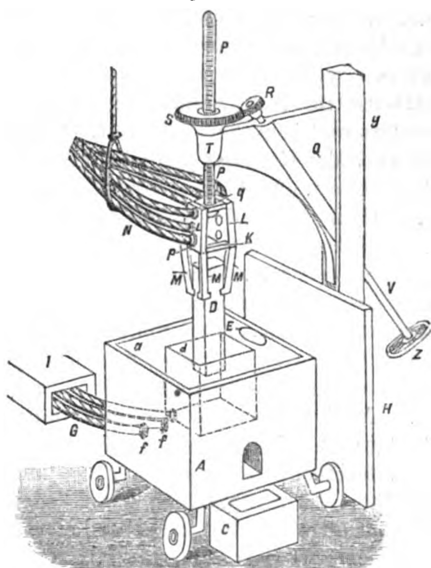
zurückgeschoben. Der Zweck ist, das Material gut durch einander zu schütteln und den elektrischen Lichtbogen auf die ganze Oberfläche wirken zu lassen. Unter dem Ofen liegt eine Grube *b*, in welche beim Herausholen des Wagens durch einen Rost hindurch das nicht reducirte Material fallen soll, und aus der es durch eine Thür herausgenommen werden kann. Die obere Elektrode enthält 12 Kohlenstäbe. Der Kohlenhalter besteht aus 2 Stücken *d* und *e*, die prismatisch gegen einander verschieblich sind, und von denen das untere mit den Kohlenstäben auf den Wagen gesetzt und mit diesem eingefahren wird. Die Leitung des Stromes wird unten durch eine Art Zange vermittelt, an welche die Kabel angeschlossen sind, oben durch eine Stange *f*, die aus einem inneren Theil von Kupfer und zwei äusseren aus Eisen besteht. Der Ofen wird durch die Oeffnungen *m* beschickt, in denen Rührflügel angebracht sind. Die Gase ziehen durch den Fuchs *h* ab, welcher deshalb so tief angebracht ist, damit die Stange *f* der unmittelbaren Hitze nicht ausgesetzt ist. Aus demselben Grunde ist ein Mantel *i* angebracht, der von Luft durchströmt wird: bei *k* tritt die Luft ein, bei *l* aus, welche noch zu Heizzwecken benutzt werden kann. Die Thür *g* bleibt zu Anfang des Betriebes so lange offen, bis die Luft im Innern des Ofens durch das sich entwickelnde Kohlenoxyd verdrängt ist. — Die verwendeten Koks dürfen nicht viel Asche enthalten; in Spray beträgt

der Aschengehalt etwa 7 Proc.; jedenfalls darf er nicht höher als 10 Proc. steigen. Die Koks müssen äusserst fein gemahlen sein, was bei dem Kalk nicht unbedingt erforderlich ist. Es ist sowohl ungelöschter wie an der Luft gelöschter Kalk benutzt worden; der erstere ist vorzuziehen, weil das mit ihm hergestellte Carbid schneller abkühlt. Der in Spray verwandte Kalk enthält 1,5 Proc. Magnesia und 1 Proc. andere Beimengungen; mehr als 5 Proc. dürfen die fremden Bestandtheile niemals ausmachen, insbesondere der schädliche Magnesiagehalt nicht mehr als 3 Proc. Die Mischung muss ausserordentlich innig sein; sie enthält durchschnittlich auf 100 Th. Kalk 64 bis 65 Th. Kohle. Je höher die Spannung des Stromes ist, desto mehr Kohle soll man nehmen. Die übrig bleibende nicht reducirte Mischung enthält mehr Kalk als zuvor; es muss demnach noch Kohle hinzugefügt werden, wenn man sie wieder verwenden will. Die Kohlenstäbe der Elektroden verkürzen sich um 1,2 bis 2,5 mm in jeder Betriebsstunde; im Durchschnitt werden sie nach 100 Stunden erneuert. Damit die Stäbe, wenn sie rothwarm geworden sind und in Berührung mit Luft kommen, nicht zu stark angegriffen werden, ist ein Blechmantel angebracht; die Zwischenräume werden mit einer Mischung von Koks mit Theer oder Pech ausgefüllt. — Die Zeit für die Reduction schwankt zwischen 2$^1/_2$ und 8 Stunden je nach der Spannung des Stromes, welche 65 bis 100 V. beträgt. Die Stromstärke ist 1700 bis 2000 Amp. Das Calciumcarbid findet sich als ein einziger krystallinischer kegelförmiger Kuchen, umgeben von dem nicht reducirten Rohmaterial. Ueber die Frage nach dem Verbrauch von Kohle und Kalk geben schliesslich die in nachstehender Tabelle verzeichneten Versuchsergebnisse Aufschluss, wobei zu bemerken ist, dass theoretisch, entsprechend der chemischen Formel CaC_2, zur Darstellung von 1 k Calciumcarbid 0,875 k Kalk und 0,563 k Kohle erforderlich sind.

Nr. des Versuches	Gewicht des in den Ofen gebrachten CaO k	Gewicht des in den Ofen gebrachten C k	Gewicht des reducirten CaO k	Gewicht des reducirten C k	Gewonnenes reines Calciumcarbid k	Zur Darstellung von 1 k Carbid sind verbraucht: CaO k	C k
1	306	217	117	81	88	1,32	0,91
2	335	210	147	100	129	1,13	0,78
3	390	253	117	83	86	1,36	0,96
4	278	182	89	63	86	1,04	0,74
5	386	222	160	95	127	1,26	0,75
6	411	263	194	135	170	1,14	0,79
7	484	317	293	209	252	1,17	0,83
8	250	170	136	94	101	1,34	0,95
9	170	96	76	44	60	1,27	0,73
10	306	209	195	148	156	1,25	0,95
					Durchschnitt	1,228	0,837

C a l c i u m c a r b i d f a b r i k a t i o n in Froges beschreibt **J a c q u i n** (L'éclair. électr. 7, 5). Die drei Oefen, welche anfänglich zur Herstellung von Aluminium dienten, sind nicht umgeändert worden; um ihre leichte Fortbewegung zu ermöglichen, sind sie auf je vier Rollen gesetzt, wie Fig. 47 zeigt. Der eigentliche Ofen *A* besteht aus einem parallelipedischen, äusserlich mit einem glasurartigen Ueberzuge versehenen Graphittiegel *a*, dessen Grössenverhältniss 1,80 m × 1,50 m × 1,50 m beträgt. Er besitzt eine innere Aushöhlung *d*, welche nach oben mit einer Einfüllöffnung *E* und unten mit einer Abstichöffnung *B* für das geschmolzene Reactionsproduct in Verbindung steht. Die abfliessende Schmelze wird von dem vor der Abstichöffnung stehenden Behälter *C* aufgenommen. Der zugleich als negative Elektrode dienende Ofenkörper wird vom Boden durch die Rollen isolirt. Die negativen Leitungskabel *I* sind mittels Bolzen *f* an der Hinterwand des Ofens *A* befestigt. Die positive Elektrode besteht aus einer 20 cm starken Kohlenstange *D*, welche durch die vier Klauen *M* der zangenartigen Greifvorrichtung *K* gehalten wird. In die beiden Wände *L* der letzteren sind die Enden der sechs Kabel der positiven Leitung *N* eingelassen. Die Zange *K* endigt oben in einer Schraubenspindel *P*, mittels deren die Elektrode gehoben oder gesenkt werden kann. Zu diesem Zwecke ist die Stange *P* durch eine Schraubenmutter *T*, welche das Ende eines am Gebälk *y* des Gebäudes befestigten Lagers *Q* bildet, und dann ebenso durch die centrische, innen mit Schraubengewinde versehene Durchbohrung eines auf der Schraubenmutter *T* aufliegenden Zahnrades *S* hindurchgeführt. Das letztere greift in ein anderes Zahnrad *R* ein, welches an einer durch das Lager *Q* hindurchgehenden und unten mit einem Handrade *Z* versehenen Führungsstange *V* befestigt ist. (Vgl. Z. Elektr. 2, 624.) — Zur Herstellung des Calciumcarbids im elektrischen Ofen füllt zunächst ein Arbeiter den

Fig. 47.



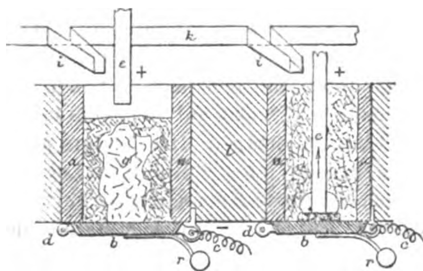
---

1) Die französische elektrometallurgische Gesellschaft verlegte ihre **A l u m i n i u m f a b r i k** von Froges nach La Praz bei Modane, welche über eine Wasserkraft von 4000 bis 15000 Pf. verfügt.

Schmelzraum durch die Einfüllöffnung *E* mit einem Gemenge von gepulvertem Kalk und zerstossenem und zerriebenem Koks. Der mit der Beaufsichtigung des Ofens betraute Arbeiter bleibt beständig bei dem Handrade *Z*; vor der Wirkung der Hitzestrahlen schützt ihn ein Schirm *H* aus Glimmer; vor seinen Augen befinden sich ein Ampèremeter und Voltmeter, die in der elektrischen Zuleitung des Ofens eingeschaltet und auf dem Holzwerk *y* befestigt sind. Sobald die Füllung des Ofens beendet ist, senkt er durch Drehen des Handrades *Z* allmählich die Kohlenelektrode *D*, bis sich unter Erhitzung der Masse der Lichtbogen zwischen der Kohlenstange und dem Inhalte des Tiegels bildet. Man sieht die Kohle fast auf ihrer ganzen Länge rothglühend werden, während eine grosse weisse Flamme aus der Einfüllöffnung *E* herausschlägt. Der Arbeiter regelt die Stellung der Elektrode nach den Angaben des Ampèremeters und besonders des Voltmeters. Den Stand der Reaction beurtheilt er nach der Grösse und Farbe der Flamme. Wenn der Process ungefähr beendet ist, öffnet ein Arbeiter die Ausflussöffnung, während ein anderer den Ofen durch die Einfüllöffnung *E* aufs Neue beschickt. Das geschmolzene Carbid fliesst aus in das Gefäss *C*, in welchem es noch im Fliessen erstarrt. Die Elektrode bleibt innerhalb des Schmelzraumes, der Strom wird also nicht unterbrochen. Der Gang des Ofens ist mithin ununterbrochen, gleichwohl lässt man Beschickung und Entleerung des Ofens abwechselnd nacheinander folgen. Das Abziehen der Schmelze wird ungefähr alle 40 Minuten vorgenommen. Wenn die Fabrikation des Carbids eine gewisse Bedeutung gewinnt, wird man eine selbstthätige Beschickung einzurichten suchen, um den Betrieb in der That ununterbrochen zu gestalten, und um die Tagesproduction an Carbid zu erhöhen. Augenblicklich kann jeder Ofen bei 24stündigem Betriebe täglich ungefähr 300 k Carbid liefern.

Zur Herstellung von Calciumcarbid wird nach Bullier (L'éclair. électr. 8, 504) die Sohle des Ofens durch eine Platte *b* (Fig. 48) aus Kohle oder Metall gebildet, welche, bei *e* im Gelenk drehbar befestigt, während des Betriebes durch ein Gegengewicht *r* und einen Riegel *d* geschlossen gehalten wird; sie bildet auch die Kathode des Schmelzofens. Zu Beginn des Betriebes wird die ebenfalls aus Kohle bestehende Anode *e* der Platte *b* bis zur Bildung eines Lichtbogens genähert. Indem dann ein Theil der aus Kalk und Koks bestehenden Beschickung zusammenschmilzt, bildet sich um das Ende der Anode herum eine kleine Höhlung *f*, die sich in dem Maasse wie die Masse von

Fig. 48.



oben fortschmilzt und die Anode höher und höher gezogen wird, allmählich wieder füllt, so dass am Schluss der Operation der Ofenschacht einen Block geschmolzenen Materiales enthält, wie dies in Fig. 48 links ausgeführt ist. Die aus gewöhnlichem, feuerfestem Materiale aufgeführten Mauern *a* bleiben durch eine Schicht ungeschmolzener Beschickung geschützt. Nach dem Erkalten des Schmelzproductes öffnet man die Bodenplatte; es wird sich dann der ganze Ofeninhalt sofort in einen untergeschobenen Wagen *h* entleeren, aus dem der Calciumcarbidblock *g* zur Verpackung oder zur directen Verarbeitung auf Acetylen entnommen wird, während der nicht reducirte Theil der Beschickung wieder in einen der Oefen zurückgeht. (Vgl. Z. Elektr. 3, 226.) — Verwendung von Calciumcarbid und Acetylen siehe S. 64.

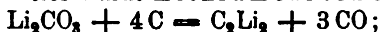
Explosionsfähigkeit von Acetylen. Versuche von Berthelot und Vieille (Rev. ind. 1896, 413) ergeben, dass bei atmosphärischer Pressung und bei gleichbleibendem Druck die etwa durch einen Funken eingeleitete Zersetzung des Acetylens sich nicht weiter ausbreitet. Sobald aber der Druck 2 k/qc übersteigt, tritt eine schnelle Zersetzung in Kohlenstoff und Wasserstoff ein, wenn man etwa einen Draht innerhalb des Behälters durch elektrischen Strom zum Glühen bringt. Die Geschwindigkeit der Wirkung und ebenso die Drucksteigerung hängen von der anfänglichen Pressung ab, wie folgende Tabelle zeigt.

Anfangsdruck k/qc	Druck unmittelbar nach der Zersetzung k/qc	Dauer der Zersetzung in Tausendsteln einer Sekunde	Verhältniss des Anfangsdruckes zum Enddruck
2,23	10,73	—	4,81
3,50	18,58	76.8	5,31
5,98	41,73	66,7	6.98
5,98	41,53	45,9	6,94
11,23	92,73	26,1	8,24
21,13	213,7	16,4	10,13

Bei flüssigem Acetylen geht die Zersetzung im Verhältniss zu der ausserordentlich grossen Drucksteigerung langsamer vor sich. Bei einem Versuch wurde der Druck von 1500 k/qc in 0,0094 Sekunden erreicht. Von der Explosionskraft, die bei der Zersetzung auftritt, gibt ein Versuch eine Vorstellung, welcher mit 18 g Acetylen in einer Stahlflasche von 48,96 cc Inhalt angestellt wurde. Der erreichte Druck betrug dabei 5564 k/qc. — Es wurden Flaschen mit gasförmigem Acetylen, das auf 10 k/qc comprimirt war, und mit flüssigem, dessen Dichtigkeit 0,3 betrug, Schlag- und Fallproben unterworfen. Ein Fall aus einer Höhe von 6 m auf einen stählernen Amboss rief keine Explosion hervor. Als ebenso ungefährlich erwies sich das gasförmige Acetylen, als man mittels eines Fallhammers von 280 k Gewicht, der 6 m hoch herabfiel, seinen Behälter zerbrach. Dagegen explodirte bei der gleichen Probe die mit flüssigem Acetylen gefüllte Flasche, jedoch erst kurze Zeit nach dem Stoss. Es scheint daher, dass sich ein Gemisch von Luft und Acetylen gebildet hat, nachdem die Flasche zerbrochen war, und dass erst dieses durch die

Reibung der Metalltheile entzündet wurde. Wenn demnach auch flüssiges Acetylen ein wenig gefährlicher erscheint als gasförmiges, so ist die Explosionsgefahr bei beiden ziemlich gering, solange keine Erwärmung im Innern der Behälter stattfindet [1]. Eine derartige Temperaturerhöhung kann durch die Einwirkung geringer Wassermengen auf überschüssiges Calciumcarbid oder durch eine plötzliche Compression hervorgerufen werden, wie sie in einem mit dem Acetylenbehälter verbundenen kleineren Gefäss entstehen kann, wenn man den Hahn zwischen beiden schnell öffnet. Ausserordentlich gefährlich wird jedoch Acetylen, sobald es mit Luft gemischt ist, weil, abgesehen von der heftigen Explosivkraft, die Zündungstemperatur tiefer liegt als bei anderen Gasgemischen; sie ist etwa 480°, während andere Gasgemische sich erst bei rd. 600° entzünden. Die ungeheure Heftigkeit der Explosion lässt auch die Benutzung von Acetylen in Gasmotoren unzweckmässig erscheinen. Versuche, welche von Ravel (Z. Ingen. 1896, 1348) an einem Zweitaktmotor von 2 bis 2,5 Pf. angestellt wurden, haben dies bestätigt.

Urancarbid, C_3U_2, erhielt H. Moissan (C. r. 122, 274 u. 362) durch Erhitzen von Uranoxyd mit Kohle im elektrischen Schmelzofen. In entsprechender Weise wurde Lithiumcarbid erhalten:



$$Li_2CO_3 + 4C = C_2Li_2 + 3CO;$$

ferner Mangancarbid, Mn_3C (das. S. 421), Cercarbid (das. S. 357), Lanthancarbid (C. r. 123, 148), Wolframcarbid, CWo_2 (das. S. 13).

Carborund. E. G. Acheson (D. R. P. Nr. 85 197) empfiehlt als Verbesserung des Pat. 76 629 (J. 1894, 381) die Einrichtung so zu treffen, dass hauptsächlich der aus Kohlenstoffmaterial ohne Zusatz bestehende Kern den Stromweg darbietet, und dass das umgebende, durch Hitze umzuwandelnde Materialgemisch von dem Stromdurchgang möglichst ausgeschlossen wird. Die krystallinische Beschaffenheit des Productes wird nämlich beeinträchtigt, wenn ein merkbarer Theil des Stromes auch die Materialmischung durchfliesst, die vielmehr lediglich durch von dem Stromwege divergirende Wärmeausstrahlung beeinflusst bezw. bis zur Umwandlung erhitzt werden soll. Fig. 49 zeigt die Seitenansicht, theilweise Schnitt eines aufgebauten elektrischen Ofens. Fig. 50 einen Querschnitt desselben und Fig. 51 ist theilweise Schnittansicht einer anderen Ausführungsform des elektrischen Ofens. Der auf einem gemauerten Fundament *A* angeordnete Ofentrog von länglich rechteckiger

1) Die Explosion im Gebäude der Isaak'schen Fabrik in der Spenerstrasse, Berlin (12. Dec. 1896) entstand lediglich durch Erwärmung comprimirten Acetylens, also nicht durch einen technischen Fehler des Apparats oder durch mangelnde Widerstandsfähigkeit der verwendeten Mannesmannröhre. — In der Calciumcarbid-Fabrik in Jette-Saint-Pierre bei Brüssel wurden in Folge einer heftigen Explosion der Director und ein Arbeiter der Fabrik hochgradig verbrannt. Der Brand, welcher sich mit grosser Schnelligkeit fortpflanzte, hinterliess nichts als die nackten Mauern des Gebäudes, da durch fortwährend nachfolgende Explosionen die Arbeiten der sofort bereit gewesenen Feuerwehr nur mit äusserster Vorsicht ausgeführt werden konnten.

Form hat die Seitenwandungen A^1 und die Endwände A^2. Die Seitenwandungen A^1 werden mit undichten Fugen zwischen den Ziegeln u. s. w. aufgeführt, so dass sie ein freies Entweichen der während des Betriebes sich entwickelnden Gase gestatten. Indem diese Gase da, wo sie entweichen, verbrennen, wird in grösserem oder geringerem Maasse die Ofenhitze und Erhitzung des Behandlungsmaterials unterstützt, woraus eine gewisse Ersparniss an Betriebsstrom erfolgt. An den Endwänden A^2 werden die aus Stäben oder Platten bestehenden Kohlenelektroden B eingelagert. Es führen eine Anzahl Kohlenstäbe durch mit Asbest (bei *a* Fig. 49) ausgefütterte Oeffnungen, und ihre Aussenenden sind in bekannter Art mittels einer Polklemmplatte B^1 vereinigt, an welche der Leiter von der Stromquelle S heranführt. Ein einziger durch eine Fassung mit dem Leiter verbundener Kohlenblock B, wie Fig. 51 zeigt, oder mehrere bündelweise vereinigte Kohlenprismen sind ebenfalls als Elektroden für den Ofen geeignet. Namentlich ist auf eine genügend grosse Contactfläche zwischen den inneren Enden der Kohlenelektroden und dem daran anschliessenden Kern, sowie auf eine gleichartige Vertheilung des Stromes an den Kohlenstäben u. s. w. Rücksicht zu nehmen. — Wenn der Ofen zum Betriebe vorbereitet wird, ordnet man im Innern des Gemisches einen Kanal, den Raum zur Ausfüllung mit dem Kern C an. Dieser Kern soll hauptsächlich aus irgend einem feuerbeständigen Material bestehen, welches dem Stromdurchgange einen Widerstand entgegensetzt, dabei aber immerhin einen geringeren Widerstand als das zu behandelnde Gemisch hat. Vorzugsweise ist körnige Kohle geeignet, wobei der Körnungsgrad nach dem Stromverbrauch und den Abmessungen des elektrischen Ofens variiren kann. Eine Körnergrösse von 4 bis 5 mm ist beispielsweise zweckmässig, wenn der Kern nahezu 2,5 m lang angenommen ist und der Höchstbetrag an elektrischer Energie sich auf etwa 100 000 Watts beläuft, für welchen ein Korndurchmesser von 25 cm angewendet wird. Die angegebenen Kornabmessungen beziehen sich auf von bituminöser Kohle erhaltenen Koks von Durchschnittsqualität

Fig. 49.

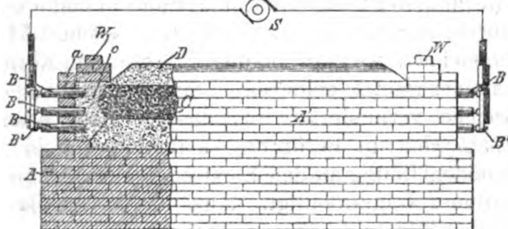


Fig. 50.

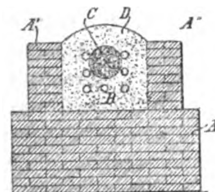
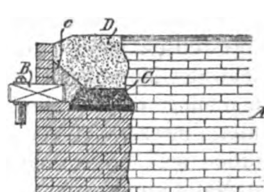


Fig. 51.



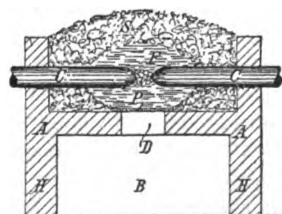
als Kohlenmaterial. Wenn zur Kernbildung schon im Ofenbetrieb vorbenutztes Körnermaterial angewendet wird, so ist es erforderlich, den Durchmesser der Körner kleiner als denjenigen der ursprünglichen Kokskörner zu wählen. Anstatt nun den Kern in seiner ganzen Länge gleichförmig herzustellen, lässt man gemäss vorliegender Neuerung die Grösse der Bestandtheile oder Körper an den Kernenden abnehmen, wodurch ein innigerer Elektrodencontact und in Folge dessen ein leichterer Stromdurchgang erzielt wird. Mit *c* (Fig. 49 und 51) ist ein Stück des Kernes bezeichnet, welches in dieser Weise aus Körnern geringerer Grösse zusammengesetzt sein soll. Sehr wichtig ist eine Maassnahme, durch welche verhindert wird, dass das zu behandelnde Material mit den Elektroden in Berührung kommt, weil in diesem Falle leicht eine Krustenbildung an den Elektroden auftritt, die den freien Durchgang des Stromes beeinträchtigt. Aus diesem Grunde lässt man die Elektroden in den Körper des Kernes (bei *c*) vorspringen. Zum Zwecke, die innige Berührung der Kernbestandtheile und der Elektroden zu unterstützen, bringt man unter Umständen ein Gewicht *W*, wie bei Fig. 49 ersichtlich, an; wesentlich denselben Erfolg kann man aber durch die in Fig. 51 dargestellte Aufschichtung des Kernmaterials *c* erreichen, wobei das Gewicht der Masse selbst den Contact aufrecht zu erhalten strebt. In der Umgebung des so hergestellten Kernes wird die mit *D* bezeichnete Materialmasse, die der Behandlung bezw. starken Erhitzung unterzogen werden soll, angeordnet. Eine theilweise neue Zusammensetzung für die Materialmasse hat sich aus der Zweckmässigkeit der Anwendung einer Mischung ergeben, welche ausser dem kohlenstoffhaltigen und siliciumhaltigen Material mit geeignetem Flussmittel eine Substanz enthält, die den elektrischen Widerstand der Masse vergrössern hilft, während sie die Masse mehr und mehr porös macht und so den Gasen ein leichteres Entweichen durch die Masse ermöglicht. Demgemäss wendet man eine in den Verhältnissen zu wechselnde Mischung folgender Zusammensetzung an: 20 Th. Kohle (Koks o. dgl.) in kleinen Stücken, 29 Th. Sand, 5 Th. gewöhnlichen Salzes und 2 Th. Sägemehl oder Kork, an Stelle dessen anderes, ähnlich wirkendes Fasermaterial in genügender Menge angewendet werden kann. Diese durch innige Mengung gewonnene Mischung wird um den Kern aufgeschichtet, so dass sie denselben ziemlich auf der ganzen Länge umgibt. Gewöhnlich bringt man sie in unmittelbare Berührung mit der Fläche des Kerns; bisweilen wird der Kern von der Masse durch zwischengelegtes Papier oder ähnliches Material getrennt, welches natürlich beim Ofenbetriebe verbrennt. Vermöge seiner Zusammensetzung ist das in die krystallinische Kohlenstoffsiliciumverbindung überzuführende Materialgemisch weniger leitend als der Kern, der somit, namentlich auch wegen des gesicherten Elektrodenanschlusses seiner Enden, den Betriebsstrom ziemlich ganz aufnimmt und als Hitzeerzeugungsmittel in sich wirksam werden lässt. Dieser auch mehr als das Materialgemisch hitzebeständige Kern bildet nun beim Ofenbetriebe den Grundstock, von welchem die Krystallisation ihren Ursprung zu

nehmen vermag, so dass die Krystalle in unmittelbarer Kernnähe ihr Entstehungsfeld haben und sich in Ring- oder Cylinderform um die Kernmasse zusammenschliessen. In dem Maasse, wie die Krystallisation nach aussen fortschreitet, ändert sich die Zusammensetzung der Masse. Als Theilbestandtheil des Beschickungsmaterials wird mit Vortheil eine Kohlensorte (beispielsweise Anthracit) angewendet, welche verhältnissmässig viel Gase entbindet. Die Verbrennung dieser Gase und die theilweise Verbrennung der Kohle, soweit sie dem Zutritt der Luft ausgesetzt ist, fördert die Erhitzung der Masse und beschleunigt das Verfahren, wodurch bei gegebener Leistung der Stromverbrauch eingeschränkt wird.

Carborundum zur Verbesserung des Stahles statt Ferrosilicium empfiehlt F. Lürmann (Z. Elektr. 1896, 113), doch darf 1 k SiC nicht mehr als 54 Pfennige kosten. Deutschland würde dann jährlich etwa 2500 t SiC gebrauchen.

Zur Umwandlung von Schmirgel in Korund wird nach F. Hasslacher (D. R. P. Nr. 85 021) Naturschmirgel mit einer dem Eisenoxydgehalt entsprechenden Menge Kohle gemischt und in einem elektrischen Schmelzofen der Hitze des Lichtbogens eines elektrischen Wechselstromes ausgesetzt. Es ist wesentlich, dass nur Wechselstrom verwendet wird, da Gleichstrom neben der Hitzewirkung auch noch chemische Wirkungen ausüben würde, welche streng vermieden werden müssen. Unter der Einwirkung der Hitze schmilzt die Masse zusammen, gleichzeitig aber wird das in derselben enthaltene Eisenoxyd von der Kohle zu metallischem Eisen reducirt, welches schmilzt und sich zu isolirten Klumpen zusammenfindet. Der natürliche Schmirgel enthält auch noch bis zu 5 Proc. chemisch gebundenen Wassers, dessen Gegenwart namentlich da störend ist, wo der Schmirgel bei hoher Temperatur zu Scheiben gebrannt wird. Bei dem beschriebenen Verfahren verliert die Masse diesen Wassergehalt, so dass nicht nur eisen-, sondern auch wasserfreier Korund erhalten wird. — Die Wandung *A* (Fig. 52) des Ofens besteht aus Scharmottestein-Mauerwerk und ruht auf Trägern *H*, so dass zwischen dem Ofen und dem Boden ein Raum *B* entsteht, in welchen der geschmolzene Schmirgel durch die Oeffnung *D* abfliessen kann. In den Ofen ragen die beiden Kohlenelektroden *C* eines elektrischen Wechselstromes hinein. — Zunächst wird die am Boden des Ofens befindliche runde Oeffnung *D* mit einem schmelzbaren Plättchen *P* (etwa aus Glas) bedeckt. Darauf werden die Elektroden eingeführt und auf 3 bis 4 cm einander genähert, und nun das Innere des Ofens mit Schmirgel und Kohlenstaub beschickt, wobei zwischen die Elektroden einige Kohlenstückchen als Stromvermittler gebracht werden. Sobald der Strom geschlossen wird, erhitzen sich die Kohlenstückchen auf hohe Weissglut und der Schmirgel

Fig. 52.



fängt an zu schmelzen. Die wenigen Kohlenstückchen mischen sich mit dem schmelzenden Schmirgel, werden von dem Eisenoxyd zur Reduction absorbirt und es entsteht bald zwischen den Kohlenelektroden ein Lichtbogen, der sich durch ein summendes Geräusch erkennbar macht. Um diesen Lichtbogen bildet sich nach einiger Zeit eine geschmolzene Schmirgelmasse, die nach dem umgebenden ungeschmolzenen Material *S* hin eine starre Rinde bildet. Aus den Ritzen der Wandung des Ofens und der Oberfläche des Schmirgels entweicht Kohlenoxydgas, das angezündet mit blauen Flämmchen brennt, ein Zeichen, dass die Reduction des Eisenoxyds im Gange ist. Ist nun die Erhitzung so weit fortgeschritten, dass das Glasplättchen *P* schmilzt, so fliesst der geschmolzene Schmirgel in hellweiss leuchtendem Strahl in den Raum *B* ab, dessen Boden vortheilhaft mit gewöhnlichem groben Schmirgelpulver bestreut ist, um das Scharmotte-Mauerwerk vor der Einwirkung der ausserordentlich hohen Temperatur des Flusses zu schützen. — Es wird dafür gesorgt, dass von oben neuer Schmirgel nachrutschen kann, was durch Einstossen der festen Rinde vermittelst eines Eisenstabes geschieht. Der neu hinzutretende Schmirgel kühlt den letzten abfliessenden Schmirgel derart ab, dass die Oeffnung *D* am Boden sich von selbst durch den erstarrenden Schmirgel schliesst und den Durchlass erst dann wieder gestattet, wenn dieser völlig geschmolzen ist. Bisweilen empfiehlt es sich auch, von unten mit einem eisernen Haken dem Abfluss etwas nachzuhelfen. Auf diese Weise wird ein ununterbrochener Betrieb des Ofens ermöglicht, bei dem in Zwischenräumen von 10 bis 15 Minuten der geschmolzene eisenfreie Schmirgel ausfliesst und immer neu aufgeschüttete Mengen zur Schmelzung gelangen. Das erstarrte Product stellt eine krystallinische Masse dar, die nach wechselnden Versuchsbedingungen fast farblos von quarzartigem Fettglanz ist, mitunter mattrosafarbig (Rubin) oder deutlich blau erscheint und dann in Hohlräumen kleine Drusen schön tiefblauer durchsichtiger Saphirkryställchen ausgeschieden hat. (Z. angew. 1896, 120.)

Eine Eisen-Siliciumverbindung von der Formel Fe_3Si_2 erhielt G. de Chalmot (J. Amer. 17, 923), indem er Eisenfeilspähne mit einem Ueberschusse von Holzkohle und Sand in einem elektrischen Ofen erhitzte. Die Verbindung besitzt eine weisse Farbe, ist sehr hart und spröde, nur wenig magnetisch, gehört aber zu den guten Leitern der Elektricität. Die Zusammensetzung der Krystalle entspricht der Formel Fe_3Si_2; das spec. Gew. beträgt 6,36. Die Legirung ist äusserst widerstandsfähig gegen Oxydationsmittel, wird aber von Flusssäure sowie von einer Schmelze von Potasche und Soda, der man etwas Kaliumnitrat zugefügt hat, vollständig aufgelöst. — In entsprechender Weise wurde Calciumsilicid, $CaSi_2$, erhalten.

Zum Walzen von Draht oder Blech unter Anwendung des elektrischen Stromes zum Erhitzen des Arbeitsstückes wird nach J. Platt und G. Goldthorp (D. R. P. Nr. 84 088) das zu walzende Arbeitsstück zwischen zwei mit verschiedenen Polen einer

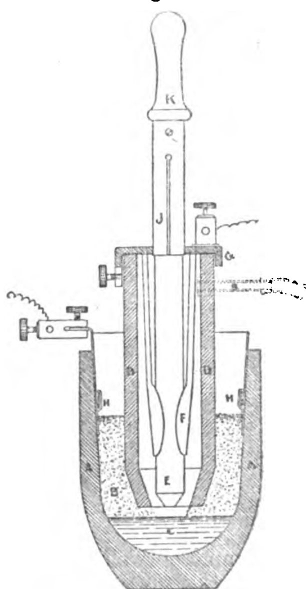
Dynamomaschine verbundenen Walzenpaaren hindurchgeführt und durch den durchfliessenden elektrischen Strom so weit erhitzt, dass es durch den Walzendruck in gewünschter Weise umgestaltet werden kann.

Elektrische Schmelzöfen stellt W. Borchers (Z. Elektr. 1896, *239) zusammen.

Schmelzen von Stahl und Eisen in Tiegeln mittels Elektricität empfiehlt B. H. Thwaite (Iron Coal Rev. 1896, 159). Während beim gewöhnlichen Schmelzen 100 k Stahl im Mittel 200 k Kohle erfordern, entsprechend etwa 1,4 Proc. Nutzwirkung, würden bei Verwendung von Gaskraftmaschinen im elektrischen Schmelzofen 18 Proc. nutzbar gemacht. Der elektrische Strom soll schwache Spannung (50 bis 70 Volts) bei grosser Strommenge (2000 bis 1500 Amp.) besitzen und reicht für eine ökonomische und leistungsfähige Anlage eine Kraft von 100 Pf. aus. Mit 100 Pf. soll man 10 bis 15 Schmelztiegel mit angemessener Energie versorgen können. Für 1 t Tiegelstahl sollen bei Verwendung einer gut gebauten Gasmaschine, einer angepassten Dynamomaschine und auch einer in sonstiger Hinsicht entsprechenden Anlage 76 bis 102 k guter Kohle nöthig sein. Ein weiterer Vortheil der elektrischen Schmelzung ist die Unabhängigkeit vom Brennstoff. (Vgl. Z. angew. 1896, 355.)

Zum Schmelzen von Metallen wird nach Thwaite und Allen (Engl. P. 1894, Nr. 21 879) das in dem Thon- oder Graphittiegel *A* (Fig. 53) befindliche Metall *B* durch das aus feuerbeständigem Materiale bestehende Rohr *D* von dem Kohlepole *E* fern gehalten, so dass der Lichtbogen tief innerhalb der zu schmelzenden Massen erzeugt wird. Das geschmolzene Metall *C* sammelt sich am Boden des Tiegels an. Unter Vermittelung des Deckels *G*, in welchem das Rohr *D* festgeklemmt ist, und der mit Draht- oder Kabelklemmen in Verbindung stehenden Führungsstäbe *F*, wird der Kohlestab *E* in die Stromleitung eingeschaltet, während auf der anderen Seite die Verbindung des Schmelzgutes mit der Stromquelle durch Metallstreifen *H* hergestellt ist. Als Halter für die Kohle *E* dient die mit Handgriff *K* versehene, federnde Hülse *J*.

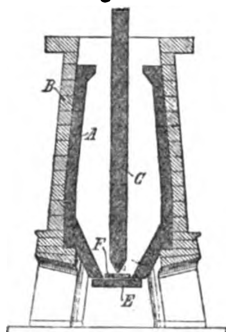
Fig. 53.



Herstellung von Eisenlegirungen auf elektrolytischem Wege. Der Ofen von J. Heibling (D. R. P. Nr. 86503) besteht aus einem Schacht, dessen Inneres aus Kohlenziegeln *A* (Fig. 54, S. 278) und dessen

Aeusseres aus feuerfesten Ziegeln *B* hergestellt ist. Die Schachtsohle ist beweglich, und zwar ist der eine Theil *F* aus Gusseisen und der andere, ebenfalls bewegliche, auf welchem *F* aufruht, aus Kohlenziegeln *E* gebildet. Die Kohlenziegel werden in der Weise hergestellt, dass man in geschlossenen gusseisernen Formen ein entsprechendes Gemenge von pulverisirtem Koks oder Graphit und Theer zusammenbacken lässt. Dieser Ofen dient als — Elektrode; als + Elektrode verwendet man einen Kohlenstab *C* von einem Durchmesser entsprechend der Tiefe des Ofens und der zur Verwendung gelangenden Stromstärke. In den Ofen wird ein Gemenge von gepulvertem Erz (Oxyd) und Kohlenstoff eingebracht. Als Flussmittel wird demselben gepulverter Aetzkalk in einem solchen Verhältniss beigemischt, dass mindestens 3 Mol. Kohlenstoff auf 1 Mol. Kalk kommen. Wenn die örtlichen Verhältnisse es gestatten, so wird diesem Gemenge auch die für die Legirung gewünschte Menge Eisenoxyd mit der zur Reducirung des letzteren nöthigen Kohlenmenge hinzugefügt, um die Legirung von dem gewünschten Gehalt zu bekommen, wobei das Gewicht der gusseisernen Schachtsohle in Rücksicht zu ziehen ist. Um endlich das Silicium zum Theil abzuscheiden, wenn solches im Ueberschuss vorhanden ist, setzt man dem Ganzen eine entsprechende Menge von gepulvertem Flussspath hinzu. Der Regulus ist flüssig unter einer aus einer Calciumkohlenstoffverbindung bestehenden Schlacke, welche den Rest des Siliciums als Siliciumkohlenstoffverbindung gelöst enthält.

Fig. 54.



Elektrischer Schmelzofen. Nach W. Rathenau (D. R. P. Nr. 86 226) wird die Elektrodenkohle von einem Trichter aus Kohle u. dgl. umgeben und dieser Trichter so bemessen, dass nahezu der ganze Ofenschacht von demselben ausgefüllt wird, so dass nur an den Rändern schmale Fugen offen bleiben. Durch diese Fugen kann alsdann die

Fig. 55.

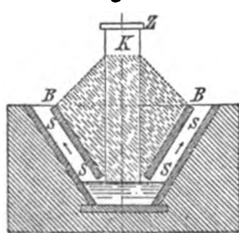
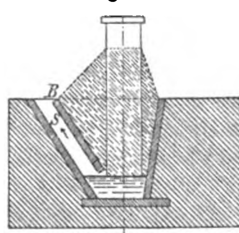


Fig. 56.



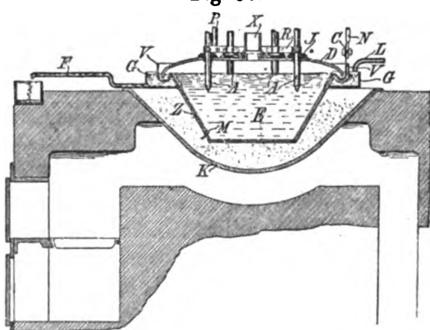
Stichflamme entweichen. Den grössten Theil ihres Weges legt die Flamme zwischen den Trichterwänden und den Ofenwänden zurück, sie berührt

dabei nicht das Rohmaterial selbst und ist daher auch nicht im Stande, grössere Mengen desselben ins Freie zu führen. Der Trichter selbst wird hoch mit Rohstoff angehäuft, so dass die Elektrode darin luftdicht eingebettet ist. Höhlung und Oeffnung des Trichters lassen sich so bemessen, dass das Material durch eigenen Druck in dem Maasse nachsinkt, wie dasselbe unten im Ofen niederschmilzt. Eine einfache Ausführung dieser Vorrichtung zeigt Fig. 55 im Schnitt. Der Trichter besteht hier aus zwei Kohlenbalken *B*, welche an beiden Enden entweder fest oder, falls eine Einstellung wünschenswerth ist, auf Bügeln aufliegen, die durch Schrauben gehoben und gesenkt werden können, welche aber jedenfalls genügend weit vom Wärmecentrum entfernt sein müssen. Die Stichflamme nimmt ihren Weg durch *S*. Die Kohlenelektrode *K* ist von Rohmaterial nahezu bis zum Punkte der Stromzuführung *Z* bedeckt. Wie Fig. 56 zeigt, kann die Schutzvorrichtung auch einseitig verwendet werden.

Metallgewinnung.

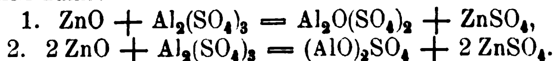
Elektrolyse im Schmelzfluss. Nach F. Hornig (D. R. P. Nr. 85813) wird die Zersetzungszelle *Z* (Fig. 57) in einen eisernen Kessel *K* mit Sand eingesetzt. Die Anoden *A* tauchen in den geschmolzenen Elektrolyten *E*; diese Anoden sind isolirt durch die Muffen *J*, durch den Deckel *D* eingeführt und werden durch einen aus zwei Metallbändern gebildeten Ring *R* gehalten. In letzteren ist auch gleichzeitig das Stromzuleitungskabel *P* eingeklemmt. Ein Gerinne *G* zieht sich rings um den nach Art eines hydraulischen Verschlusses ausgebildeten, U-förmig gebogenen Kesselrand *V*. Bei *L* kann Wasser zufliessen; durch das Rohr *F* fliesst es wieder ab. Je nach der Natur des an der Kathode abzuscheidenden Stoffes kann man entweder das Gefäss selbst zur Kathode machen, indem man es bei *C* mit der Leitung *N* verbindet, oder man kann ihn auf einem anderen in das Gefäss eingeführten Metalle *M* niederschlagen. Man schmilzt die zu zersetzende Substanz in dem Gefäss *Z* ein, so dass auch in dem U-förmigen Kesselrande noch Flüssigkeit steht. Nun lässt man, nachdem nöthigenfalls der als Kathode dienende Metalleinsatz *M* eingesenkt ist, den Deckel *D* oben in die Schmelze eintauchen und beginnt dann sofort mit der Kühlung des Randes. Es wird die mit dem gekühlten Apparattheile und dem Deckel in Berührung befindliche Schmelze erstarren, beide isolirend und den Deckel ausserdem festkittend. Sind nun die Anoden *A* eingehängt und die Verbindungen mit der Leitung

Fig. 57.



hergestellt, so werden die Kathionen in dem unteren Apparattheile ausgefällt, während die Anionen (Chlor, Fluor und ähnliche) an den Anoden gasförmig frei werden. Für die Ableitung der letzteren ist das Rohr *X* vorgesehen. — Ist das abzuscheidende Metall bei der Zersetzungstemperatur des Elektrolyten fest, so thut man am besten, in den unteren Apparattheil einen Einsatz *M* aus gleichem Material einzusetzen. Gelangt das zu gewinnende Metall in flüssigem Zustande zur Abscheidung und ist es schwerer als der Elektrolyt, so dient die untere Apparatwand als Kathode. Man muss alsdann für eine geeignete Oeffnung sorgen, durch welche das flüssige Metall abfliessen kann. Ist das abzuscheidende Metall fest oder flüssig, aber leichter als der Elektrolyt, oder flüchtig, so lässt man an der unteren, als Kathode dienenden Apparatwand ein flüssiges Metall herunterrieseln, welches mit dem abzuscheidenden Metalle eine bei der Arbeitstemperatur flüssige Legirung bildet, und führt letztere durch eine geeignete Oeffnung vom Boden des Gefässes aus ab. Apparat und Verfahren sollen dienen zur Gewinnung von Blei, Wismuth, Zink, Zinn u. s. w., der Legirungen dieser Metalle unter einander und mit den Edelmetallen, den Alkali- und Erdalkalimetallen u. s. w.

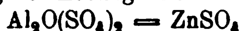
Elektrolytische Gewinnung von Zink. Nach Siemens & Halske (D. R. P. Nr. 88 202) wird vorhandenes oder durch vorbereitende Behandlung (Erzröstung u. a.) hergestelltes Zinkoxyd durch neutrales schwefelsaures Aluminium oder durch eine die wirksame $Al_2(SO_4)_3$-Gruppe enthaltende künstliche oder natürlich vorkommende Verbindung (z. B. Alaune) in Lösung gebracht und aus dieser Lösung durch den elektrischen Strom ausgeschieden. Durch die Anwendung von neutralem schwefelsauren Aluminium als Laugungsmittel entsteht bei der Lösung der oxydhaltigen Zinkerze ein wasserlösliches Gemenge von Zinksulfat mit basischem Aluminiumsulfat, welches bei der Elektrolyse mit unlöslichen Anoden in der Weise zersetzt wird, dass sich an der Kathode Zink ausscheidet und an der Anode unter Sauerstoffentwickelung das basische Aluminiumsulfat wieder zu neutralem Aluminiumsulfat regenerirt wird, welches in ungestörtem Kreislauf wieder zu neuer Auslaugung von Zinkoxyd benutzt werden kann. Bei der praktischen Ausführung des Verfahrens wird in der Weise vorgegangen, dass die zinkoxydhaltigen Erze oder zubereiteten zinkoxydhaltigen Hüttenproducte mit einer Lösung von neutralem Aluminiumsulfat, am besten einer solchen, die auf 1 *l* 100 bis 150 g $Al_2(SO_4)_3 + 18\,H_2O$ enthält, in der Wärme in Rührwerken gelaugt werden, wobei das Zinkoxyd im Sinne folgender Gleichungen in Lösung gehen kann:



1. $ZnO + Al_2(SO_4)_3 = Al_2O(SO_4)_2 + ZnSO_4$,
2. $2\,ZnO + Al_2(SO_4)_3 = (AlO)_2SO_4 + 2\,ZnSO_4$.

Die auf diese Weise gewonnene Lösung von Zinksulfat und basischem Aluminiumsulfat gelangt nach der Trennung der Lauge von den Erzrückständen und nach Beseitigung der verunreinigenden fremden Metalle durch bekannte Methoden in die Bäder und wird hier unter Anwendung

unlöslicher Anoden bei Spannungen von etwa 3 Volt zersetzt. Die elektrolytische Zerlegung der Lösung von



$$Al_2O(SO_4)_2 = ZnSO_4$$

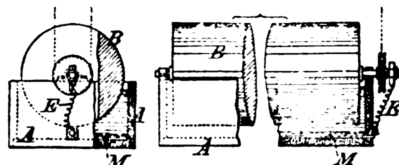
verläuft nun in der Weise, dass sich an der Kathode reines Zink abscheidet, während an der Anode unter Sauerstoffentwickelung das wieder in den Kreisprocess eintretende neutrale Aluminiumsulfat zurückgebildet wird nach



$$ZnSO_4 + Al_2O(SO_4)_2 = Zn(\text{Kathode}) + Al_2(SO_4)_3 + O(\text{Anode}).$$

Abscheidung von Metallen, besonders von Zink, aus ihren Lösungen in Alkalien. Nach L. Mond (D. R. P. Nr. 88443) ist das Verfahren von Kellner (D. R. P. Nr. 80300 und schweiz. Pat. Nr. 6045) unvortheilhaft, weil sich hierbei Wasserstoff entwickelt. Nach seinem Verfahren bringt man dagegen das Natriumamalgam in ein Gefäss, welches eine alkalische Metalloxydlösung, z. B. Zinkoxyd, in Aetznatronlösung enthält, und in welchem sich gleichzeitig ein Stück Metall, z. B. Eisen oder Zink, befindet, das gegen das Amalgam elektronegativ ist. Dasselbe taucht theilweise in das Amalgam ein oder ist durch einen innerhalb oder ausserhalb der Lösung befindlichen metallenen Leiter der Elektricität mit dem Amalgam leitend verbunden. Es erfolgt eine elektrochemische Wirkung, deren Entstehung für die Ausführung des Verfahrens nothwendig ist. Das Zinkoxyd wird reducirt, das Natrium wird oxydirt und das gebildete Zink wird auf dem Metallstück niedergeschlagen. Bei der Ausführung der Reaction findet keine Wasserstoffentwickelung statt, während das Verfahren von Kellner auch bei Benutzung von Kurzschluss immer mit Wasserstoffentwickelung verbunden ist. — Damit der Niederschlag dicht und rein wird, ist es rathsam, das Metallstück, auf welchem der Niederschlag des Zinks erfolgen soll, während des Processes in Bewegung zu erhalten. Ein vortheilhafte Einrichtung zu diesem Zwecke besteht darin, dass das Metall, auf welchem der Niederschlag sich bildet, in Gestalt eines Cylinders oder dgl. in dem die Zinklösung enthaltenden Gefässe rotirt.

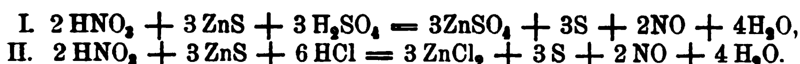
Fig. 58.



Behälter *A* (Fig. 58) ist gegen die Einwirkung des Inhaltes geschützt. Ein rotirender Cylinder *B* aus Eisen, Kupfer oder dgl. taucht zum Theil in die Flüssigkeit ein, welche aus einer alkalischen Lösung von Zinkoxyd besteht. *M* ist eine Schicht von Natrium- oder Kaliumquecksilberamalgam und *E* ist die leitende Verbindung zwischen dem Cylinder *B* und dem Quecksilberamalgam *M*. Das oxydirte Natrium vermischt sich mit der in dem Gefäss enthaltenen Aetznatronlösung und diese Lösung kann nach Entfernung des Zinks zur Lösung von Zinkoxyd dienen, welche Lauge dann wie oben angewendet wird. Es können eine Anzahl solcher Reductionsgefässe angewendet werden, wobei entweder eine gleichzeitige oder eine auf einander folgende

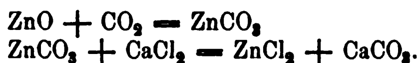
Wirkung derselben erfolgen kann. Man kann ferner die Reductionsgefässe mit elektrolytischen Zellen verbinden, in welchen das Chlorid zersetzt und das Amalgam gebildet wird, indem das Quecksilber, welches in den Reductionsgefässen vom alkalischen Metall befreit wird, zur Aufnahme einer neuen Menge Alkalimetalles behandelt und hierauf wieder in den Reductionsgefässen verwendet wird.

Verarbeitung von Schwefelmetallen. Um aus Zinkblende für elektrolytische Zwecke das Zink in Lösung zu bringen, werden nach C. Höpfner (D. R. P. Nr. 86 543) Sauerstoffsäuren des Stickstoffes, besonders Salpetersäure, mit Wasser und Salzsäure oder aber mit Salzsäure entwickelnden Stoffen und mit dem betreffenden gemahlenen Erz vermengt. Dies muss in solchen Verhältnissen, bei solchen mässigen Concentrationen und Temperaturen geschehen, dass möglichst alle dabei verwendete Salpetersäure in Form von leicht regenerirbaren nitrosen Gasen abdestillirt, eine Oxydation des Schwefels, sowie eine zu weit gehende Reduction der Salpetersäure vermieden wird und neben freiem Schwefel eine Lösung von Chlorzink zurückbleibt. Aus der Chlorzinklösung wird durch Eindampfen oder durch Abkühlen etwa in ihr enthaltenes Natriumsulfat abgeschieden. Darauf wird die Chlorzinklösung von etwa in ihr enthaltenen Metallen, welche elektronegativer als Zink sind, sowie von etwaigen anderen schädlichen Stoffen gereinigt und schliesslich elektrolysirt. Der grösste Theil des in der Lösung enthaltenden Chlorzinks wird durch die Elektrolyse zersetzt und reines Zink und Chlor gewonnen. Die zurückbleibende verdünnte Chlorzinklösung wird bei der angegebenen Behandlung von Zinkblende bez. der Regenerirung der Salpetersäure wieder als Verdünnungsmittel benutzt; dadurch wird dann auch ein etwaiger Restgehalt derselben an Salpetersäure wieder nutzbar gemacht. — Es ist zweckmässig, dieses Verfahren durchweg mittels kochsalzhaltigen Chilisalpeters, Kochsalz und Schwefelsäure auszuführen und die regenerirte reine Salpetersäure für sich zu verwerthen. Das Kochsalz kann natürlich auch durch Chlorkalium, Chlormagnesium oder andere geeignete Chloride ersetzt werden. — Ebenso wie Zink können auch andere Metalle, wie solche in zinkhaltigen oder in anderen Erzen enthalten sind, extrahirt und als Sauerstoffsalze oder Chloride in Lösung gebracht werden, so insonderheit Blei zu Chlorblei, Kupfer zu Kupferchlorid, Nickel zu Chlornickel, Silber zu Chlorsilber, Eisen zu Eisenchlorid, welche sämmtlich alsdann, etwa nach vorheriger durch Schwefligsäure bewirkter Reduction zu Chlorür, elektrolytisch oder durch metallisches Zink oder wie Eisenchlorid durch Zinkoxyd oder die entsprechenden Oxyde anderer Metalle zersetzbar sind, wodurch wieder Chlorzink bez. andere Metallsalze entstehen. Bei diesem Verfahren kann auch freier Schwefel gewonnen werden. — Vor der Anwendung der Salpetersäure wird zweckmässig das Erz behufs Entfernung von alkalischen Erden, sowie säurelöslichen Sulfiden mit Säuren, wie Salzsäure, behandelt, wobei der entstehende Schwefelwasserstoff beliebig nutzbar gemacht wird. Die chemischen Umsetzungsformeln sind folgende:



$$\text{I. } 2\,HNO_3 + 3\,ZnS + 3\,H_2SO_4 = 3ZnSO_4 + 3S + 2NO + 4H_2O,$$
$$\text{II. } 2\,HNO_3 + 3\,ZnS + 6\,HCl = 3\,ZnCl_2 + 3\,S + 2\,NO + 4\,H_2O.$$

Zinklaugereien. Nach C. *Höpfner* (D. R. P. Nr. 85812) werden natürliche oder künstlich hergestellte Stoffe, welche Zink als Carbonat enthalten, insonderheit arme Galmeierze, welche dem gewöhnlichen metallurgischen Verfahren nicht mit Vortheil unterworfen werden können, oder geröstete Schwefelzinkerze, nach deren Verwandlung in Zinkoxyd bez. Zinkcarbonat folgendermaassen behandelt. Man mischt unter Bewegung einer Lösung von Chlorcalcium, welche genügend heiss und concentrirt ist, mit dem feingepulverten Erz, und zwar vortheilhafter Weise unter Druck in einem Kessel oder einer Retorte, wobei zweckmässig Kohlensäure eingeleitet werden kann. Hierdurch wird das Zink nach den nachstehenden Formeln aus dem Carbonat bez. Oxyd extrahirt:



$$ZnO + CO_2 = ZnCO_3$$
$$ZnCO_3 + CaCl_2 = ZnCl_2 + CaCO_3.$$

Das Chlorcalcium der Lösung wird hierbei zum Theil durch Chlorzink ersetzt. Diese Chlorzinklösung wird mit Zink methodisch angereichert, dann von anderen etwa in ihr enthaltenen Metallen, welche elektronegativer sind als Zink, befreit und schliesslich unter Benutzung unlöslicher Anoden der *Elektrolyse* unterworfen. Man erhält dabei an den Kathoden Zink, an den Anoden Chlor, welch letzteres in passender Weise nutzbar gemacht wird. So kann man dasselbe z. B. zur Darstellung von *Chlorkalk* oder von chlorsaurem Kali oder auch zur Auslaugung von Erzen benutzen. — Es ist aber für die Oekonomie des Verfahrens nicht immer vortheilhaft, durch die Elektrolyse alles Zink, welches in der Lösung enthalten ist, auszufällen; es empfiehlt sich vielmehr, einen in der Lauge zurückgelassenen Rest durch Kalk oder Sulfide niederzuschlagen. Man erhält dadurch Zinkoxydhydrat bez. -sulfhydrat, welches dann auf irgend eine Weise Verwerthung findet oder wieder in Carbonat verwandelt und von neuem der Laugerei unterworfen oder aber zur Ausfällung fremder Metallsalze aus den Rohlaugen verwendet wird. — Für die Auslaugung des Zinkes in der angegebenen Weise verwendet man mit Vortheil die Chlorcalciumlösungen, welche als Nebenproducte bei der Fabrikation von Ammoniaksoda oder von chlorsaurem Kali gewonnen werden. Kochsalz oder andere Kali- oder Natronverbindungen können dann ohne Schaden in der zu elektrolysirenden Flüssigkeit vorhanden sein. Um nicht zu grosse Mengen der Lösung in dem feinen Pulver der extrahirten Erze zu verlieren und um unbequeme Endlaugen zu beseitigen, können die Erzrückstände mit reinem Wasser oder schwachen Lösungen ausgewaschen und die so erhaltenen Lösungen in einem Kessel concentrirt werden, wobei der entstehende Dampf zum Treiben von Maschinen oder in anderer Weise verwerthet wird. Auf gleiche Weise kann man auch mit den durch die Elektrolyse ärmer gewordenen Lösungen verfahren. — Auf die beschriebene Art wird das Kochsalz und die anderen Kali- bez. Natronverbindungen, welche in der ursprünglichen Lösung von Chlor-

calcium etwa enthalten sind, wiedergewonnen und auch die für die Verdampfung der Lösung aufgewendete Wärme gleichzeitig in anderer Weise nutzbar gemacht. Das in der Lösung enthaltene Kochsalz bez. Chlorkalium kann auch bei der Umsetzung von Zinksulfat in Chlorzink und Sulfate der Alkalien Verwendung finden. — Zum Auslaugen des Zinkes kann man bisweilen, besonders wenn das elektrolytisch erzeugte Chlor zur Chlorat-Fabrikation nach dem Magnesiaverfahren verwendet werden soll, auch Chlormagnesiumlaugen oder auch Carnallitlaugen, welche bekanntlich Chlorkalium und Magnesiumchlorid enthalten, anwenden. Diese Lösungen werden dabei, soweit nöthig, mit Kalkhydrat gemischt, wodurch Chlorcalcium und Magnesiumoxyd entsteht. Das in ihnen stets enthaltene Chlorkalium kann zur Bereitung von chlorsaurem Kali verwendet werden. Die hierbei entstehenden Lösungen von Chlorcalcium und Chlormagnesium können in beschriebener und bekannter Weise wieder zur Bildung von Chlorzink verwendet werden.

Zinklaugerei. Nach C. Höpfner (D. R. P. Nr. 86153) werden entsprechend Pat. 85812 gerösteter Galmei oder Zinkblende mit Chlormagnesium- oder Chlorzinklösung behandelt. Diese so erhaltene basische Lösung von Zinkoxyd bez. das aus ihr durch Abkühlung oder Verdünnung sich ausscheidende Zinkoxydhydrat wird dann weiter mit Kohlensäure behandelt, wodurch das Zinkoxyd in Zinkcarbonat verwandelt wird, worauf es schliesslich nach dem vorigen Verfahren durch Chlorcalcium in Chlorzink übergeführt wird. Die benutzte Chlorzink- bez. Magnesiumchloridlösung kann wieder zur Lösung von Zinkoxyd verwendet werden. Besser noch kann zur Vereinfachung des Verfahrens von Anfang an ein Gemisch von Chlorcalcium mit Chlorzink oder Magnesiumchlorid zur Auslaugung verwendet werden, oder überhaupt ein Gemisch von Chlorcalcium mit einem neutralen Chlorid, welches die Fähigkeit hat, Zinkoxyd aufzulösen. Hierfür können bisweilen auch Salmiak, Eisenchlorür oder Eisenchlorid in Betracht kommen. Aus der erhaltenen calciumhaltigen Zinklösung wird dann später das Calcium als Calciumcarbonat durch eingeleitete Kohlensäure niedergeschlagen, während das Zink als Chlorzink in Lösung bleibt. Die so erhaltene Lösung, welche Chlorzink, Chlorcalcium, u. U. auch Magnesiumchlorid oder andere Chloride enthält, wird von den etwa vorhandenen Metallen, welche elektronegativer sind als Zink, gereinigt und dann elektrolytisch auf Zink verarbeitet, bis alles Zink oder der grösste Theil desselben niedergeschlagen ist, wobei eine der Zinkmenge äquivalente Menge Chlor entwickelt wird. Die ganz oder zum grössten Theil entzinkte Lösung kann dann nach Zusatz einer genügenden Menge Chlorcalcium oder nachdem sie, z. B. durch Verdampfen, concentrirt worden ist, zur Auslaugung weiterer Zinkerze benutzt worden. — Diese Lösungen von Chlorzink, Chlorcalcium u. s. w., sowie auch die Kohlensäure brauchen nicht rein zu sein; es lassen sich vielmehr hierfür auch Nebenproducte anderer Fabrikationen, falls sie genügende Mengen obiger Chloride enthalten, ohne Nachtheil benutzen, z. B. die Chlorkaliummutterlaugen, welche Magnesiumchlorid enthalten, ferner die Mutter-

laugen der Kaliumchloratfabrikation, der Sodafabrikation (Ammoniakverfahren), die Chlorcalcium enthalten, schliesslich auch die Mutterlaugen solcher Extractionsprocesse (wie z. B. bei Kupfer- und Nickelerzen), welche Eisenchlorür oder Eisenchlorid enthalten.

Herstellung von Lösungen der Chloride von Schwermetallen. Nach C. Höpfner (D. R. P. Nr. 87398) werden Erze, welche Galmei oder Zinkblende enthalten, gemahlen und geröstet, so dass Zinkoxyd entsteht. Durch schweflige Säure wird in bekannter Weise das so erhaltene Zinkoxyd in schwefligsaures Zink verwandelt, letzteres aber alsdann durch Chlorcalcium oder andere geeignete Chloride, deren Metalle unlösliche oder schwerlösliche Sulfite bilden, zersetzt in Sulfit, z. B. Calciumsulfit, und Chlorzink. Dasselbe Resultat erreicht man, wenn man schweflige Säure, Zinkoxyd, Chlorcalcium und Wasser in einem geeigneten Gefäss in beliebiger Reihenfolge vermischt. Es bildet sich Chlorzink und scheidet sich Calciumsulfit aus, wenn die Menge des vorhandenen Zinkoxyds genügt, um die Bildung von löslichem Calciumbisulfit ganz oder theilweise zu verhindern. Aus dem Niederschlage, der in der Regel neben dem Calciumsulfit noch Erzrückstände enthalten wird, lässt sich ganz oder theilweise das Sulfit durch schweflige Säure oder andere geeignete Säuren, auch Kohlensäure gewinnen. — Um jedoch von vornherein ein reines Sulfit zu erhalten, ist es zweckmässig, zuerst eine reine Lösung von Zinksulfit oder Zinkbisulfit zu bilden und diese dann mit Chlorcalciumlösung zu versetzen. Entfernt man nun durch Destillation oder durch Hinzufügung geeigneter reiner Oxyde oder Hydrate, wie Kalk, die in der Lösung vorhandene freie schweflige Säure, so fällt reines Calciumsulfit aus, welches technisch verwendbar ist. Analog kann zuerst reines festes Zinksulfit aus einer Zinkbisulfitlösung dargestellt und durch Umsetzung mit Chlorcalciumlösung dann neben unlöslichem Calciumbisulfit eine Lösung von Chlorzink gewonnen werden. — Die auf die eine oder die andere Weise erhaltene Chlorzinklösung soll meist für elektrolytische Zwecke dienen und dabei Chlorgas und reines Zink geben. Zu diesem Behufe ist ein etwa verbliebener Gehalt an schwefliger Säure oder Salzen derselben unschädlich zu machen, was am einfachsten durch Chlorkalk geschieht. Etwaige verunreinigende Metallverbindungen, wie Eisensalze u. s. w., werden dadurch ebenfalls gefällt, oder sie werden, wie Kupfer, Blei, durch Altzink oder durch Zinkstaub oder elektrolytisch in geeigneter Weise vorher entfernt. Um den Zweck der Chlorzinkbildung aus Zinkoxyd auch mittels Alkalichloriden zu erreichen, kann bei niedriger Temperatur die Bildung von Alkalisulfit oder -bisulfit neben Chlorzink erstrebt werden; indessen, da Alkalisulfite in Wasser weniger schwer löslich sind und ihre Trennung von Chlorzink auch mittels Alkohol Schwierigkeiten bietet, so wird zunächst aus Zinkoxyd und schwefliger Säure Monosulfit fest oder gelöst gebildet und dieses dann durch warme Luft oder durch Sauerstoff oder Chlor elektrolytisch in Sulfat verwandelt. Zinksulfat kann dann mit Kochsalz oder Chlorkalium in der Kälte nach bekannten Methoden umgesetzt und aus der Lösung schwer lösliches

Alkalisulfat abgeschieden werden, welches z. B. für Papierfabriken verwendbar ist.

Die Zersetzungsspannung von geschmolzenem Zinkchlorid ist nach R. Lorenz (Z. anorg. 12, 272) 1,49 bis 1,50 Volt. Aus den Wärmetönungen berechnet sie sich zu 2,1 Volt, die Temperatur, bei welcher thatsächlich gemessen wurde, liegt bei 500 bis 600°.

Die elektrische Zinkgewinnung hat nach B. Neumann (Chemzg. 1896, 37) wenig Aussicht, wenn nicht billige Wasserkraft und passende Zinklösungen zur Verfügung stehen. Aussichtslos ist das Verfahren von Lorenz (J. 1895, 322).

Corrosionserscheinungen an Zinkplatten. Nach F. Mylius und R. Funk (Z. anorg. 13, 151) werden bei der Corrosion von Anoden aus unreinem Zink die Krystalle des reinen Metalls aufgelöst, während die Verunreinigungen als krystallinischer lockerer Schwamm zurückbleiben. Eine Anode von reinem wie unreinem Zink in Zinksulfatlösung zeigt zu Anfang der Elektrolyse kaum einen Angriff, während nach einigen Tagen die Oberflächenschicht an einzelnen Punkten durchbrochen und von dort aus unterfressen ist. Bei fortschreitender Elektrolyse vertiefen sich diese Hohlräume mehr und mehr, sind aber durch einzelne stehenbleibende Säulen unterbrochen. Cadmium verhält sich ebenso. Die fragliche Erscheinung unterbleibt völlig, wenn man die Metallplatten gut mit Alkohol abgespült hat. Bei technischem Zinkblech bleibt ebenfalls eine dünne Oberflächenschicht erhalten; sie wird völlig unterfressen und blättert bei fortschreitender Elektrolyse ab. In sehr ausgesprochener Weise zeigt sich dies Verhalten bei Silberblech. Bei den gewalzten Metallblechen tritt die Erscheinung indessen auch auf, wenn sie sorgfältig mit Alkohol abgespült sind. Die Absonderung der Oberflächenschichten tritt in auffallender Weise nur an gewalzten Blechen, welche aus bleihaltigem Zink bestehen, ein, während sie an solchen aus reinem Zink kaum bemerkbar ist.

Zur Gewinnung von Zink und zum Verzinken von Metallen soll nach Cowper-Coles (J. Chemical 1896, 414) eine Lösung von Zinksulfat, welche gleichzeitig Ferrosulfat enthält, verwendet werden. Das Ferrosulfat soll an der Anode aus Blei die Bildung von Sauerstoff verhüten.

Zur Herstellung von Zinklösungen für die Elektrolyse sollen nach Brock, Wareing und Hurter (Engl. P. 1894, Nr. 22826 u. 22827) die gerösteten Zinkerze mit Salzsäure ausgelaugt und die Lösung durch Chlorcalcium und Chlorbaryum von Schwefelsäure befreit werden.

Cadmium kann nach F. Mylius und R. Funk (Z. anorg. 13, 151) leicht elektrolytisch so weit gereinigt werden, dass es wahrscheinlich kaum noch 0,001 Proc. metallische Verunreinigungen enthält.

Zum Ausfällen von Gold und Silber aus Cyanidlösungen unterwirft J. Pfleger (D. R. P. Nr. 87787) die Goldlösung einer Art Filtration, so dass er die Elektrode zu einem Filter ausbildet,

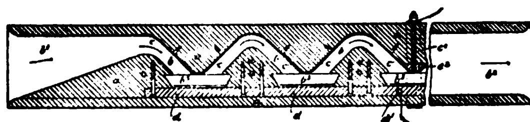
welches von der gesammten Lösung zu durchfliessen ist. Dieses Filter stellt er aus einer Anzahl nebeneinander gestellter Eisensiebe oder Drahtgewebe von 1 bis 3 mm Maschenweite her und zwingt die elektrolytische Flüssigkeit, diese Siebe zu durchfliessen. Die Siebbündel (von welchen jeder 8 bis 10 Siebe hat) werden in dem eisernen Rahmen aufgehängt und zwischen jedem Bündel befindet sich die Gegenelektrode. Die Goldlösung durchfliesst nun den Behälter, in welchem die Siebbündel aufgehängt sind.

Goldcyanidwerk der Worcester Gold Mining Comp. in Transvaal ist das erste Werk, auf welchem der Siemens-Halske'sche Process der elektrischen Goldfällung eingeführt ist. (Vgl. Z. angew. 1897, *30.)

Ausscheidung des Amalgams aus der Trübe. Nach F. Mahlstedt, Ew. Fischer und E. Klein (D. R. P. Nr. 84149) ergiesst sich die Trübe in einen aus leitendem Material hergestellten Trog, eine leitende und rotirende Scheibe bildet die Anode. (Z. angew. 1896, *14.)

Apparat zur Gewinnung von Gold aus Meerwasser von Maclean und Bull (Z. Elektr. 1896, 429) besteht aus langen Rohren, welche aus Metall hergestellt sein können, aber mit Holz oder anderem Nichtleiter ausgelegt sein müssen. Das zur Auskleidung des Rohres benutzte Material *a* (Fig. 59) bildet derartige Wülste, dass der innere Rohrraum einen gewellten Kanal *b* bildet. Nur an den Ein- und Ausgängen des Rohres sind Erweiterungen b^1 und b^2 vorgesehen. Die

Fig. 59.



Wellenthäler des Kanales sind zu Quecksilberbehältern b^3 erweitert. Das Quecksilber wird durch Metallplatten *d* und Drähte oder Kabel d^1 als Kathode in den Stromkreis eingeschaltet. Als Anoden dienen an den oberen Kanal-Innenwänden befestigte Eisenblechbekleidungen *c*, denen durch Metallbolzen c^1 und Eisenplatten c^2 der Strom zugeführt wird. Die so ausgerüsteten Rohre sollen an Meeresküsten mit guter Flutbewegung aufgestellt oder schwimmend aufgehängt oder von einem Schiffe gezogen werden, während welcher Zeit ein schwacher elektrischer Strom durch den Apparat geschickt wird. Hat sich eine hinreichende Menge Gold in dem Quecksilber angesammelt, wird das Amalgam in bekannter Weise verarbeitet. (Vgl. S. 213.)

Das Verfahren zur Erzeugung krystallinischer Metallmassen auf elektrolytischem Wege der Elektricitäts-Actiengesellschaft vorm. Schuckert & Co. (D.R.P.

Nr. 88 273) beruht auf der Beobachtung, dass bei der elektrolytischen Metallgewinnung Krystallausscheidungen am leichtesten erreicht werden aus einem Elektrolyten, welcher Metallsalze in der Oxydstufe enthält, die unter Bildung der Oxydulstufe das abzuscheidende Metall wieder aufzulösen vermögen. Für die Kupferausfällung kann z. B. eine Kupferchlorürlösung, welche beständig etwas Kupferchlorid oder Eisenchlorid enthält, verwendet werden, desgleichen für Zinn eine Lösung von Eisenchlorid oder Eisenoxydsulfat. Als Anoden werden aus demselben Stoffe, wie das herzustellende Metall, bestehende Platten benutzt. Membrane sind nicht erforderlich.

Herstellung gleichmässiger elektrolytischer Niederschläge. Um nach E. Dumoulin (D. R. P. Nr. 84 834) den elektrolytischen Metallniederschlägen auf der Kathode ein gleichmässiges Gefüge zu geben und die Bildung von Unregelmässigkeiten (Erhöhungen, Vertiefungen u. s. w.) zu vermeiden, werden während der Dauer des elektrolytischen Processes über die Oberfläche des Metallniederschlages in regelmässigen Zwischenräumen geeignete Vorrichtungen geführt, die hierbei die hervorragenden Theile derselben mit einer den elektrischen Strom schlecht leitenden Substanz in dünner Schicht überziehen. Hierdurch tritt an jenen Stellen eine Verlangsamung des elektrolytischen Processes ein, wodurch bewirkt wird, dass die zurückgebliebenen Theile der Kathodenoberfläche schnell nachwachsen und somit eine gleichmässige Oberfläche wieder hergestellt wird. Geeignet für diese zeitweise Isolirung der vorstehenden Oberflächentheile sind fetthaltige Stoffe, wie z. B. Häute, Muskeln, Eingeweide von Thieren.

Elektrolytisch hergestellte Rotationskörper werden nach C. Zipernowsky (D. R. P. Nr. 85 713) zunächst mit Draht oder Band, z. B. mit Stahldraht, Stahlband, Bronzedraht o. dgl. in geeigneter Weise umhüllt. Diese Umhüllung wird dann, nachdem die bei dem Process des Umhüllens entstandenen Lücken mit Metall ausgefüllt worden sind, wiederum elektrolytisch mit Metall überzogen.

Zur Herstellung von Metallspiegeln auf elektrischem Wege verwendet H. Boas (D. R. P. Nr. 85 435) ein luftdicht verschliessbares Glasgefäss, durch dessen eingeschliffenen Tubus die Zuleitung für die Kathode erfolgt, während der Tubus selbst der Anode den Strom zuführt. (Z. angew. 1896, *293.)

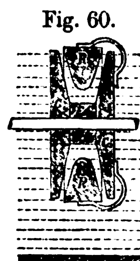
Herstellung von Metallniederschlägen auf elektrischem Wege. Die Vorrichtung von R. Heathfield und W. Stepney (D. R. P. Nr. 85 840) zum Versilbern oder Verkupfern von Metallgegenständen besteht aus einer in einem elektrolytischen Bade befindlichen Trommel. (Z. angew. 1896, *322.)

Vorrichtungen zum Galvanisiren von J. Bossard (D. R. P. Nr. 85 906) und C. M. Barber (D. R. P. Nr. 85 935). (Vgl. Z. angew. 1896, *444 u. *446.)

Die Kathodenform von H. le Roy-Bridgman (D. R. P. Nr. 84 080) besteht aus einem das Mittelstück des fertigen Gegenstandes

bildenden Kern *F* (Fig. 60) aus Eisen, Bronze o. dgl. und Seitenwänden *G* und einem zerlegbaren, den Kern *F* umfassenden Ring *R* aus nichtleitendem Material, wobei der zwischen den einzelnen Theilen frei bleibende Raum genau die Grösse und Form des herzustellenden Gegenstandes besitzt.

Fig. 60.



Um Metallgegenstände auf elektrolytischem Wege in verjüngte Form zu bringen, werden dieselben nach W. Hall und H. Thornton (D. R. P. Nr. 87 845) als Anode in ein Bad gehängt und die einzelnen Theile derselben durch Heben oder Senken des Flüssigkeitsspiegels des Elektrolyten oder durch Eintauchen oder Herausheben der Gegenstände der auflösenden Wirkung des Elektrolyten verschieden lang ausgesetzt.

Darstellung von pulverförmigem Metall geschieht nach Société civile d'études du syndicat de l'acier Gérard (D. R. P. Nr. 89 062), indem man das geschmolzene Metall in dünner Schicht zwischen zwei einander nahe gerückten Elektroden hindurchfallen lässt, durch welche man den Strom mit starker Intensität, aber schwacher Spannung leitet. Diese Behandlung hat die Wirkung, dass die fallende Metallschicht sich zu einem Pulverregen auflöst, dessen Feinheit der Höhe der Temperatursteigerung entspricht. Die Zertheilung wird um so feiner, je mehr man sich der Verflüchtigungstemperatur des Metalles nähert, und kann man so die Zertheilung bis zur feinsten Staubform steigern. (Z. angew. 1896, *727.)

Elektrolytische Kupferraffination in den Vereinigten Staaten beschreibt G. Kroupa (Oesterr. Bergh. 1896, 540) wesentlich nach den Angaben von Barnett u. Peters: Modern Copper Smelting. Man kann die zur Kupferraffination verwendeten Systeme in zwei Klassen eintheilen: 1. System mit lothrecht angeordneten Elektroden, 2. System mit wagrechten Elektroden. Bisher wurde nur die erste Anordnung der Elektroden ausgeführt; nach der Art der Stromleitung unterscheidet man hier wieder a) das sogenannte Multipelsystem, welches (wenn von Aenderungen in Einzelheiten abgesehen wird) in den Grundzügen mit der Siemens'schen Construction übereinstimmt. Es sind also auch bei diesem System als Stromleiter Kupferschienen verwendet, welche an den Bädern der Länge nach laufen. Diese Kupferschienen sind bei jeder zweiten Zelle unterbrochen und dienen zum Aufhängen der Elektroden; b) das Seriensystem. Bei den Bädern dieses Systems ist die erste Anode und die letzte Kathode mit der Stromleitung verbunden. Die dazwischen eingeschalteten Elektroden hängen isolirt und bestehen entweder aus zu Paaren vereinigten Kathoden- und Anodenplatten, oder aber einfach aus Rohkupferplatten. Erstere Art wird als der Process von Stalmann und letztere als Hayden-Process bezeichnet. Es wird nur nebenbei erwähnt, dass durch horizontale Anordnung der Elektrodenplatten des Hayden-Processes die Modificationen von Smith, Snow,

Hugon und Randolph entstehen, welche besonders durch die Lage der mit Stromleitung verbundenen Anode gekennzeichnet werden. Die Processe mit wagrecht gestellten Elektroden sind im grossen Maassstabe in Amerika nicht verwendet worden, dafür hat man sich aber sehr viel Mühe genommen und kein Geld gespart, um den Serienprocess lebensfähig zu machen. Dass man dabei nicht viel Glück gehabt hat, geht aus der Thatsache hervor, dass die Eigenthümerin der grossartigen Anlage in Anaconda sich entschlossen hat, den Serienprocess (von Stalmann) durch das Multipelsystem (Thofehrn) zu ersetzen. Um nun den relativen Werth der beiden Systeme näher kennen zu lernen, hebt Barnett insbesondere folgende Umstände hervor: 1. Die relative Leistungsfähigkeit; 2. die im Betriebe vorhandene Kupfermenge; 3. relative Betriebskosten; 4. relative Anlagekosten. — Zu 1. Aus den Grundregeln der Elektrolyse geht hervor, dass, wenn die Constante der Lösung nicht berücksichtigt wird, die für ein Bad nothwendige Stromspannung von der Oberfläche der Platten, der Entfernung derselben von einander und von der Anzahl der in einer Serie verbundenen Platten abhängt. Es ist daher die für ein Bad nothwendige elektromotorische Kraft beim Seriensystem viel grösser als beim Multipelsysteme. Es ist daher bei vielen Platten des Seriensystemes die zur Erhaltung der gegebenen Stromdichte nothwendige Stromspannung sehr gross und deshalb stets die Gefahr der Kurzschlüsse vorhanden, die ernste Folgen haben können. Die elektronegativeren Metalle der Anoden sammeln sich am Boden der Zersetzungszelle und bilden hier gleichsam eine Metallplatte. Ist die elektromotorische Kraft hinreichend gross, um den zwischen den unteren Seiten der Elektroden und der Schlammlage herrschenden Widerstand zu überwinden, so wird der Strom zum Theil durch die Elektroden und zum Theil durch den Schlamm fliessen. Die Menge des Stromes auf diesen beiden Wegen steht im umgekehrten Verhältnisse mit dem dort herrschenden Widerstande. Die Folge hiervon ist eine kleinere Stromdichte an den Elektroden und demzufolge ein kleineres Ausbringen pro Bad. Dass man es hier wirklich mit Kurzschlüssen zu thun hat, beweist der Umstand, dass auf der End-Elektrode eine starke Metallfällung beobachtet werden kann, welche durch die Vereinigung der Ströme und die hierdurch entstandene grössere Stromdichte der Kathode verursacht wird. Für ein Vorhandensein der Kurzschlüsse spricht ferner noch der Umstand, dass bei dem Serienprocesse in der Regel eine Anreicherung des Kupfers im Elektrolyten stattfindet. Die von den Anoden herabfallenden und sich im Schlamme ansammelnden kleinen Kupferstücke bilden mit dem Schlamm eine Art Anodenplatte, auf die man nicht gerechnet hat. Beim Serienprocess sind die Zersetzungszellen in der Regel ohne Bleifutter hergestellt, was aber auch dann, wenn sie mit einer Einlage von getheertem Filz und einer Asphaltlage versehen sind, mit der Zeit ein stellenweises Durchdringen des Kupfervitriols zur Folge hat. Derartige Bäder werden bald wirksame Leiter und verursachen Stromverluste durch Kurzschlüsse an den Seiten der Bäder und durch

Leckwerden der Böden. — Je älter die Bäder, desto mehr sind sie diesen Gefahren ausgesetzt, und desto grösser die so entstandenen Verluste. Ein neues Seriensystem bringt höchstens 90 Proc. des theoretischen Ausbringens aus, und mit der Zeit nimmt auch diese Leistung beständig ab. In einer best geleiteten Anlage mit Seriensystem, wo täglich genaue Untersuchungen vorgenommen wurden, ist eine Leistung von 85 Proc. erreicht worden. Es muss aber bemerkt werden, dass Kurzschlüsse auch dann entstehen können, wenn die Anode mit der gegenüberliegenden Platte in Contact kommt. Derartige Kurzschlüsse beeinflussen beim Serienprocesse nur die erste Elektrode, während die übrigen die gleiche Menge des Niederschlages, wie bei normalen Verhältnissen, erhalten. Wenn aber solche Kurzschlüsse beim Multipelsystem eintreten, so werden sie sich auf alle Kathoden erstrecken und das Niederschlagen des Metalls im ganzen Bade ungünstig beeinflussen. Derartige Fälle können beim Multipelsystem wohl eintreten, doch lässt sich durch entsprechende Anordnung der Bäder in Reihen der ungünstige Einfluss der Kurzschlüsse wesentlich abschwächen. Man kann hierdurch einen Zustand erreichen, bei welchem die Leistung um etwa 10 Proc. erst dann sinkt, wenn die Kurzschlüsse in 3 bis 4 Bädern eingetreten sind. — Bei dem Umstande, dass beim Multipelsystem eine kleinere elektromotorische Kraft nothwendig ist und der Strom bei demselben das Bestreben hat, durch die Elektroden zu fliessen, ist die Leistung dieses Systems stets grösser als die des Seriensystems, bei welchem der Strom das Bestreben besitzt, an den Seiten und über den Boden des Bades zu gehen. Man kann beim Multipelprocess eine Leistung von 95 Proc. der theoretischen erzielen. — Zu 2. Bei der im Betriebe bleibenden Kupfermenge besitzt das Multipelsystem den Vorzug, indem bei zwei gegebenen Anlagen mit derselben Kathodenfläche, derselben Stromdichte und bei gleichen Raffinations-Constanten die Kupfermenge des Multipelsystems nur die Hälfte derjenigen des Seriensystems beträgt. Wenn man bedenkt, dass die elektrolytischen Anstalten je nach ihrer Leistung 125 bis 900 t im Betriebe halten, so ersieht man, dass die Kupferzinsen auf die Kosten des Processes nicht ohne Einfluss bleiben können. Um bei den Serienprocessen diesen Nachtheil zu mildern, trachtet man die Anode möglichst dünn herzustellen. Man will dadurch bei thunlich kleinem Gewichte die grösstmögliche niederschlagende Fläche (Kathodenseite) erzielen. Das minimale Gewicht der Anodenplatten ist aber bald erreicht, weil die Herstellung dünner Anoden sehr kostspielig ist und ausserdem eine öftere Auswechslung der Anoden verursacht. Wird deshalb bezüglich der Dicke der Platten eine bestimmte Grenze überschritten, so wird auch der Vortheil der kleineren Kupferzinsen durch die Nachtheile der zu dünnen Anoden wettgemacht. — Zu 3. Auch mit Rücksicht auf die Betriebskosten gebührt dem Multipelsystem der Vorzug vor dem Seriensystem. Um die durch das beim Seriensystem benöthigte Plus von Kupfer entstandenen Auslagen zum Theil zu ersetzen, trachtet man sich dadurch zu helfen, dass man die Elektroden näher an einander stellt, wodurch

an Bädern und Lauge gespart wird. Hierdurch entsteht aber wieder die Gefahr, dass bei ungleicher Stromdichte mehr Kupfer auf einzelne Stellen der als Kathode wirkenden Seite der Kupferplatte niedergeschlagen wird, wodurch leicht Kupfer-Efflorescenzen und demzufolge Kurzschlüsse entstehen. Es ist daher für die Serienprocesse von grosser Wichtigkeit, dass die Stromdichte auf der ganzen Oberfläche gleich ist, was wieder nur durch ein Ausarbeiten des Anodenkupfers bis zu einer gleichmässigen Beschaffenheit möglich ist. Beim Multipelsystem ist eine so weit gehende Raffination des Anodenkupfers vor dem Giessen der Anoden nicht nothwendig, wird aber auf manchen Werken dennoch ausgeführt. Auf anderen Werken, so z. B. auf den Werken der Boston and Montana Consolidated Copper and Silver Mining Company, werden aber die Anoden direct aus den Birnen gegossen, wodurch die Kosten für die beim Serienprocesse unbedingt nothwendigen Operationen des Umschmelzens und des Raffinirens des Kupfers behufs Anoden-Herstellung entfallen. Beim Multipelsystem stehen die Elektroden 5 bis 6,5 cm von einander entfernt, wodurch die Entstehung der durch ungleiches Anwachsen des Metalles verursachten Kurzschlüsse weniger gefährlich wird. Auch hilft man sich in dieser Hinsicht dadurch, dass man die Kathoden öfter als die Anoden auswechselt. Beim Serienprocess lässt sich selbstverständlich der auf der einen Seite der Kupferplatte (Kathodenseite) entstandene Niederschlag von einzelnen Platten nicht ökonomisch abziehen, es muss vielmehr zu diesem Zwecke das ganze Bad ausgeleert werden. Andererseits kann aber dem Multipelsystem vorgeworfen werden, dass das verhältnissmässig unreinere Kupfer der Anoden den Elektrolyten mehr verunreinigt, wodurch ein öfteres Absetzen desselben nothwendig wird und die Kosten der elektrolytischen Raffination erhöht werden. Dies trifft wohl nur in solchen Anstalten ein, die keine Mittel anwenden, den Elektrolyten rein zu halten. Es könnte auch vorgebracht werden, dass beim Seriensystem bei einer näheren Stellung der Elektroden zu einander das Ausbringen erhöht werden kann. Im günstigsten Falle kann das Ausbringen auf das Doppelte des Multipelsystems erhöht werden, wozu aber nothwendig ist, dass die Elektroden aus Walzplatten bestehen. Durch Anwendung gewalzter Anoden soll man im Stande sein, den Widerstand auf $^1/_8$ des Widerstandes des Multipelsystems zu vermindern. Die durch das Auswalzen entstandenen grösseren Erzeugungskosten der Elektroden und die durch das Abziehen der Kathoden (von den Anodenresten) verursachten Extrakosten heben wieder den Vortheil der Widerstandsverminderung vollständig auf. Das Abziehen der Kathoden, welche Arbeit beim Multipelsystem wegfällt, ist ziemlich mühsam, und nicht selten geschieht es, dass die Kathode sammt Anodenresten zum Raffinirofen behufs Anoden-Erzeugung zurückwandert. Ferner sind auch die Erhaltungskosten bei den Serienprocessen in Folge der kurzen Lebensdauer der Bäder bedeutend höher als beim Multipelsystem. Das Seriensystem gewinnt etwas durch den kleineren Verlust in der Leitung; letzterer beträgt beim Multipelsystem 5 bis 8 Proc. der mechanischen

Energie des Stromes. Letztere Thatsache fällt aber nur dort in's Gewicht, wo keine Wasserkräfte vorhanden oder die Brennstoffpreise zu hoch sind. Die günstigen Factoren des Seriensystems werden aber durch die Nachtheile wett gemacht. Wenn auch bei den Serienprocessen die Auslagen für die Kathoden völlig erspart sind, so gibt diese Ersparniss auf die Höhe der Betriebskosten keinen Ausschlag, indem schon das alleinige Abziehen der Kathoden von den Anodenresten fast viermal so viel kostet, als die Erzeugungskosten der Kathodenbleche beim Multipelsystem betragen. — Unter denselben Verhältnissen bezüglich der Kosten der Arbeit und des Brennstoffes sind die Betriebskosten pro Tonne Elektrolytkupfer um 1,98 Doll. geringer. Wird die elektrolytische Raffinationsanlage noch mit einer Kupferbessemeranlage verbunden, so entfallen auch die Auslagen für die Erzeugung der Anoden, was eine weitere Ersparniss von 3,4 Doll. beim Multipelsystem herbeiführen würde. Die Ersparniss beim Multipelsystem gegenüber dem Seriensystem von 1,98 Doll. pro Tonne Elektrolytkupfer ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:

	Multipelsystem Doll.	Seriensystem Doll.
Anodenerzeugung (einschl. Verhüttung der dabei fallenden Schlacke)	3,40	5,57
Brennstoffverbrauch (in der Elektrolyse) bei einem Preise von 4 Doll. für die Tonne	3,66	1,73
Energieverbrauch in den Leitern	0,26	0,02
Durch den Verlust an der Leistung verursachte Auslagen	0,18	0,54
Verarbeitung des Anodenschlammes	0,90	0,90
Arbeitskosten (einschl. Verwaltungsauslagen)	3,68	4,14
Interessen von 82 000 Doll., bez. 62 000 Doll. 5 Proc.	0,74	0,55
Kupferzinsen	1,41	2,60
Erhaltungskosten der Anlage	0,76	0,97
Oel, Beleuchtung und Verluste	0,17	0,12
Kosten in Dollars	15,16	17,14

Diese Kosten für die Tonne Kathodenkupfer beziehen sich auf eine Anlage mit täglicher Leistung von 136 hk; es wären ausserdem für eine Tonne Elektrolytkupfer noch 5 Doll. für das Umschmelzen der Kathoden zuzuschlagen. Aus der obigen Zusammenstellung ersieht man, dass die Ersparniss beim Multipelsystem in den niederen Kosten der Anodenerzeugung ihren Grund hat, indem 5,57 bis 3,40 = 2,17 Doll. fast die ganze Differenz der Gesammtkosten der beiden Systeme (1,98 Doll.) ausmacht. Würde man jedoch die Ausarbeitung des Anodenkupfers beim Multipelsystem so weit wie beim Seriensystem treiben, so würden dann natürlich die Kosten für Anodenerzeugung auch beim Multipelsystem höher ausfallen, aber dafür würde sich der Brennstoffverbrauch in der Elektrolyse vermindern. Man würde sogar in diesem Falle noch eine Ersparniss von etwa 1,74 Doll. beim Multipelsystem erzielen. — Zu 4. Die Anlagekosten des einfachen Seriensystems sind gegen das Multipelsystem kleiner, weil bei demselben das Bleifutter der Bäder wegfällt und auch die Dampfmaschinenanlage billiger ist. Die Holz-

construction der Bäder ist beim Multipelsystem billiger, wodurch die Kosten der Bleiausfütterung theilweise gedeckt werden. Wenn aber die Bäder des Seriensystems zum Zwecke vollständiger Undurchdringlichkeit mit getheertem Filz, Theer oder Asphalt gedichtet werden und besonders, wenn Asphalt unter Druck in die Holzfaser gebracht werden soll, so erreichen die Kosten derselben eine Höhe, die den Herstellungskosten der Bäder des Multipelsystems sehr nahe kommen dürfte. Bei Verwendung des Schiefers als Material zum Bau der Zersetzungszellen dürften die bezüglichen Kosten noch grösser sein. Der Unterschied in den Anlagekosten liegt daher beim Multipelsystem in den Extrakosten für die Leitungen an den Bädern und in der Herstellung der Kathoden und in grösseren Auslagen für die Dampfkessel- und Maschinenanlage. Letztere ist fast um $^1/_3$ theuerer als beim Seriensystem. Wenn somit auch die Anlagekosten des Multipelsystems grösser sind, so ist dieses System doch einer grösseren Oekonomie fähig und daher dem Seriensystem vorzuziehen. Dieses wird aber besonders durch die Thatsache bestätigt, dass die nach dem Seriensystem (Stalmann-Process) grossartig eingerichtete Scheideanstalt der „Anaconda Mining Company" in Anaconda dieses System verworfen und die Anlage nach dem Multipelprocess (Modification Thofehrn) umgebaut hat. Das Multipelsystem wird gegenwärtig noch auf folgenden Werken verwendet: „Baltimore Copper Smelting and Rolling Company" in Baltimore Maryland; „The Balbach Smelting and Refining Company" in Newark, New-Jersey; „The Chicago Copper Refining Company" in Blue Island, Illinois; „The New-England Electrolytic Copper Company" in Pawtucket, Rhode Island; „The Boston and Montana Consolidated Copper and Silver Mining Company" in Great Falls, Montana; „Omaha and Grant Smelting and Refining Company" in Omaha, Nebraska; „The St. Louis Smelting and Refining Company" in Chelterham, Missouri; „The Pennsylvania Salt Company" in Natrona, Pennsylvania. Alle diese Werke erzeugen zusammen täglich ungefähr 1133 hk Elektrolytkupfer. Auch die im Bau begriffene Anlage in Perth Amboy ist für den Multipelprocess eingerichtet. — Die Verbindung zwischen den Dynamomaschinen und den Bädern wird aus Kupfer von hohem Leitungsvermögen hergestellt. Diese Leiter sind im Querschnitte entweder rund, quadratisch oder rechteckig gemacht. Theoretisch sollte die Grösse der Leiter so gewählt werden, dass die Leitungskosten gleich sind jenem Geldwerthe, welcher durch den zufolge des Leitungswiderstandes entstandenen Energieverlust bestimmt sind. Es wurde für einen Strom von 320 Ampère Stromstärke ein Leiter mit 1 Zoll (2,54 cm) im Quadrat anempfohlen, aber in der Praxis wird in der Regel der Querschnitt kleiner gewählt, indem 1 Zoll im Quadrat für 666 Ampère genommen wird. In einer elektrolytischen Raffiniranlage wird z. B. ein Strom von 1632 Ampère verwendet, wobei die Längsleiter am Bade einen Querschnitt von 3 Quadratzoll (19,35 qc) und die Querleiter einen Durchmesser von $^1/_2$ Zoll (1,27 cm) besitzen. Durch den Widerstand dieser Leiter wird ein Verlust von 7,2 Proc. der mechanischen Energie des Stromes verursacht.

Für die Anoden wird selbstredend ein solches Material das gesuchteste sein, welches wenig Wismuth, Antimon und Arsen hält. Der Kupferhalt der Anoden beträgt 98 bis 99 Proc.; ein Halt derselben an Blei ist ohne Einfluss und ein Zinnhalt wird als günstig betrachtet, indem er zur Reinigung des Elektrolyten beiträgt. Die Fläche der Anoden beträgt 0,46 bis 0,65 qm, die mittlere Höhe 0,91 m, die Breite 0,61 m und die Dicke 1,4 cm. Eine solche Anodenplatte wiegt ungefähr 90 k. Die Anoden werden mit zwei Ohren am oberen Ende gegossen, mit welchen sie auf der einen Längsseite der Bäder, und zwar auf den Leitungsschienen, direct aufliegen, während sie auf der anderen Seite auf dem Leiter isolirt ruhen. Auf manchen Werken reichen die Anoden bis auf den Boden des Bades, was aber mit Rücksicht auf die leicht eintretenden Kurzschlüsse zu vermeiden ist. — Die Anfertigung der Kathoden geschieht entweder in den Bädern des Betriebes oder es werden hierzu eigene Bäder benutzt. Im ersteren Falle werden die End-Elektroden zum Niederschlagen der Kathoden verwendet; die so erzeugten Kathoden haben dann die Grösse der Anoden und werden mit den Querleitern der Zersetzungszellen entweder mit Hilfe einer Kluppe oder aber durch angenietete Streifen verbunden. Diese Art des Aufhängens ist aber mit Auslagen verbunden, die erspart werden können, wenn man in den besondern und für Kathoden-Erzeugung bestimmten Bädern die Kathoden um 20 cm länger macht als die Anoden. Es ist selbstverständlich, dass diese Bäder auch entsprechend tiefer sein müssen. Die Platten, auf welchen die Kathoden niedergeschlagen werden, sind gewalzte Bleche mit einer Länge von 1,117 m, einer Breite von 0,634 m und einer Dicke von 5,5 mm. Diese Blechtafeln werden leicht mit Oel angestrichen und mit einem leitenden Graphitüberzug versehen. Die Enden der Bleche werden in geschmolzenes Pech eingetaucht. Mit den Querleitern werden sie mit Hilfe angenieteter Blechstreifen verbunden. Mit einer Stromdichte von 87,8 Ampère auf 1 qm wird täglich eine Kupferablagerung von ungefähr 0,254 mm Dicke erfolgen. Da die so niedergeschlagenen Kathoden bei einer Dicke von etwa 1 mm herausgehoben werden, so dauert die Ablagerung einer Kathode ungefähr 4 Tage, worauf dieselbe von der als Kathode dienenden Blechtafel abgezogen wird. In einer Raffinationsanlage mit 300 Zersetzungszellen, von welchen jede 18,58 qm niederschlagende Oberfläche besitzt, müssten 30 Bäder zur Kathoden-Erzeugung allein vorhanden sein. Hierdurch wäre man im Stande, monatlich rund 7432 qm Kathodenfläche zu erzeugen, welche Menge bei 270 Bädern zur Raffination für ein Auswechseln der Kathoden nach Ablauf von je 20 Tagen genügen würde. — Die Grössen der Bäder sind durch verschiedene Umstände bestimmt. Grosse, mit kleiner Potentialdifferenz arbeitende Bäder haben beim etwaigen Eintreten von Kurzschlüssen oder bei einer Erhöhung des Widerstandes eine kleinere Leistung, als es in solchem Falle bei einer grösseren Anzahl kleinerer Bäder mit höherer elektromotorischer Kraft der Fall wäre. Grosse Abmessungen erschweren ausserdem die Arbeit an den Bädern. Eine grössere Anzahl kleiner Bäder hat wohl ein

grösseres Ausbringen, aber auch höhere Anlagekosten zur Folge. Die Erfahrung lehrt, dass um an Bodenfläche zu sparen, die Bäder am besten schmal und tief gemacht werden sollen. Bestimmend ist für diese Form auch der Umstand, dass der Arbeiter von einer Seite aus auch die Elektroden auf der gegenüberliegenden Seite ordnen kann. Die Länge des Bades ist durch die gegebene Kathodenfläche und die Entfernung der Elektroden gegeben. Ist diese Oberfläche gross, so muss auch die Stromdichte gross sein, damit sich der Grad der Fällung des Metalls als ökonomisch herausstellt. Die grössere Stromdichte hat aber die Vergrösserung der Leiter zur Folge, was wieder grössere Anlagekosten verursacht. Erfahrungsmässig ist das Beste, etwa 18,6 qm niederschlagender Kathodenoberfläche zu wählen. Werden nun die Elektroden 5 cm auseinandergestellt, die Endelektroden 7,6 cm, bezw. 10,16 cm weit von jedem Badende entfernt, und sind die Elektroden 0,581 qm gross, so würde ein Bad 17 Kathoden und 16 Anoden enthalten. Beträgt die Dicke der Anoden ungefähr 2 cm, so ergeben sich für die Zelle: Länge 2,11 m, Breite 0,76 m, Tiefe 1,03 m. Diese gestatten eine Entfernung der Elektrodenkanten von den Längsseiten mit etwa 6,4 cm, die Entfernung des Elektrodenkopfes vom Kopfe des Bades mit 5 cm und die Entfernung der unteren Elektrodenkante vom Boden mit 15 cm. Die Zersetzungszellen sind in Amerika zum grossen Theile mit Blei ausgelegt. — Es werden Bäder hergestellt, bei welchen die Elektroden auf den Längsseiten aufliegen, aber auch Bäder, die am Kopfe einen Rahmen zum Tragen der Elektroden besitzen. Die erste Art der Auflagerung der Elektroden ist zwar theurer, aber doch mehr als die zweite verbreitet. Wenn die Elektroden auf dem Bade direct aufruhen, so muss dasselbe stärker gebaut werden. Sie bestehen in diesem Falle aus 7,5 cm dicken Bohlen, welche an den Seiten und Ecken und durch die Böden verschraubt sind. Bei der zweiten Art der Zellen verwendet man für die Wandungen 2,5 cm und für die Böden 5 cm dicke Bretter. Die fertig gezimmerte Zelle wird dann auf den Rahmen angenagelt. Der Rahmen selbst besteht aus schwachem Bauholz mit einem Querschnitt von 7,6 × 10 cm. Die Bäder sind mit 6pfündigem Blei (2 mm) ausgefüttert; ein dünneres Futter ist nicht anzurathen. — Um die Laugencirculation zu erleichtern, sind die Bäder stufenartig angeordnet. Ungefähr 5 cm unter dem oberen Badrande sind in der Mitte der beiden Endwandungen Löcher von 3,4 cm im Durchmesser gebohrt, wobei jedoch das Bleifutter durch die in den Schmalseiten hergestellten Löcher nach aussen hindurchsetzt. In diese Löcher kommen der Dicke der Wandungen entsprechend lange Gummischlauch-Stücke als Dichtung zu liegen, worauf an einem Ende ein 2,5 cm im Durchmesser messendes und unter rechtem Winkel gebogenes Glasrohr und am zweiten Ende des Bades ein unter einem Winkel von 45° gebogenes Glasrohr durchgezogen wird. Das unter rechtem Winkel gebogene Glasrohr wird mit einem bis 15,25 cm über den Boden des Bades reichenden Rohre verbunden. Die Enden der Glasröhren werden zwischen je zwei Bädern mit kurzen Gummischläuchen

verbunden. Durch diese Einrichtung kann der Elektrolyt von einem Bade abgezogen und zum beliebigen Punkte des nächsten Bades geleitet werden. Diese Art der Laugenableitung bietet eine dichte Verbindung und reducirt das Uebertragen der Kurzschlüsse von Bad zu Bad auf ein Minimum. Die Zersetzungszellen ruhen auf Schwellen, welche mit einem Ueberzug aus einer Mischung von Theer und Asphalt bedeckt sind. Die Schwellen selbst sind wieder auf kurzen gemauerten Pfeilern aufgelagert, die aus in Theer eingetauchten Ziegeln auf einer Asphaltsohle aufgemauert sind. Die Bäder sind in der Regel in 2 Gruppen angeordnet und in dem zwischen denselben entstandenen Gang (Breite 1 bis 1,25 m) ist ein Geleise gelegt. In jedem der Seitengänge befindet sich unter dem Boden ein mit Blei ausgelegtes Gerinne, welches den Elektrolyten zu den Vorrathsbottichen führt. Diese stehen mit dem zur Laugencirculation dienenden Apparate in Verbindung. In das erwähnte Gerinne wird vor der Reinigung der Bäder die Kupfervitriollauge abgelassen. Ueber jedem Bade befindet sich eine Hebevorrichtung, mittels welcher das Bad von einem einzigen Arbeiter leicht beschickt und entleert werden kann. — Zur Berechnung der Dynamos, des Arbeitsaufwandes und der Grösse der Scheideanstalt ist nothwendig, jene Verhältnisse, unter welchen die Anstalt zu arbeiten haben wird, kennen zu lernen. Am meisten wird die ganze Berechnung durch die Menge des in der Zeiteinheit zu erwartenden Metallniederschlages beeinflusst. Der Grad der Kupferfällung wird aber besonders durch die Reinheit des zu behandelnden Kupfers und des zu erzeugenden Elektrolytkupfers bestimmt. Steht ein von Antimon, Arsen und Wismuth ziemlich freies Anodenmaterial zur Verfügung, so kann die Ablagerung des Kupfers an den Kathoden schneller vor sich gehen. Es ist somit der Grad der Fällung zunächst von der Beschaffenheit des Rohstoffes abhängig, wird aber auch durch die verschiedenen Kosten der Fällung bei verschiedener Zeitdauer bestimmt. Bei Anfertigung der Anoden aus guten Anodenblöcken genügt für eine günstige Ablagerung des Metalls eine Stromdichte 86 bis 97 Amp. auf 1 qm der Kathodenfläche. Ist aber der Rohstoff ziemlich frei von den Verunreinigungen, so kann eine grössere Dichte angewendet werden. In Amerika wechselt die Stromdichte von 72 bis 107 Amp. auf 1 qm der Kathodenfläche. Es ist selbstredend, dass durch die gegenwärtig hohe Stromdichte von 107 Amp. nicht nur eine Verbilligung der Arbeit, sondern auch eine Verminderung der übrigen Auslagen (Kupferzinsen, Amortisation der Anlage) herbeigeführt werden musste. (Vgl. J. 1895, 215.) — Theoretisch sollten mit 1 Ampèrestunde 1,184 g, daher für 240 Ampèrestunden 284,16 g niedergeschlagen werden. Dieses theoretische Ausbringen wird aber niemals erreicht. Im besten Falle erzielt man eine Nutzleistung von 98 Proc. Dieser Umstand muss bei Berechnung der Stromgrössen berücksichtigt werden. Wäre z. B. eine Fällung von 226,80 g oder 2,44 k auf 1 qm der Kathode in 24 Stunden verlangt, so wäre bei einem Erfolg von 95 Proc. eine Stromdichte von 87,8 Amp. auf 1 qm nothwendig. Soll beispielsweise das tägliche Ausbringen

135,9 hk und die zu fällende Metallmenge 2,440 k auf 1 qm betragen, so ist eine Kathodenfläche von rund 5574 qm nothwendig. Ist nun diese Fläche in 300 Zellen zu vertheilen, so entfallen auf eine Zelle 18,58 qm niederschlagender Fläche. Die Bodenfläche für die in Rede stehende Raffiniranstalt wäre 45,7 × 36,6 m gross. In jede Zelle würden 33 Elektroden, und zwar 17 Kathoden und 16 Anoden kommen. Die Fläche der Elektroden wäre 0,58 qm gross und die Endkathoden würden nur auf einer Seite den Niederschlag erhalten. Bei Hintereinanderschaltung wäre eine Stromstärke von 87,8 × 18,58 = 1632 Amp. nothwendig. — Zur Bestimmung der Spannung ist die Ermittelung des Widerstandes nöthig. Da der Widerstand von vielen sich beständig ändernden Factoren (innerer Widerstand der Dynamomaschine, Widerstand der Leitung, des Elektrolyten u. s. f.) abhängig ist, so kann selten für denselben ein absolut richtiger Werth gefunden werden. In der Regel hilft man sich in der Praxis dadurch, dass man die Spannung am Bade erfahrungsmässig annimmt und bei gegebener Anzahl der Bäder dann die Klemmenspannung der Maschine berechnet. — Ist ein Dynamo von bestimmter Leistungsfähigkeit gegeben, so hängt man in ein Bad so viel Elektroden ein, bis ein bestimmter Theil der elektromotorischen Kraft aufgebracht wird, und wiederholt dieses auch in den übrigen Zellen. Bei dem früher in Anaconda angewendeten Seriensystem waren in jeder Zelle 60 Platten eingehängt und die erforderliche Spannung am Bade betrug 12 Volt. Beim Beschicken der Bäder wurden die Platten so lange eingetragen, bis die Spannung zwischen den beiden End-Elektroden von 12 Volt erreicht wurde. Je nachdem die Platten nach dem Multipelsystem oder nach Seriensystem angeordnet werden, ist für jede Zelle eine elektromotorische Kraft von $^1/_5$ bis 12 Volt nöthig. Soll aber die Spannung berechnet werden, so muss die Ermittelung des Widerstandes vorangehen. Da die elektromotorische Kraft zum grossen Theile in den Bädern absorbirt wird, so wird auch zu deren Berechnung von den Bädern ausgegangen. In dem gewählten Beispiele wurde die Kathodenoberfläche für eine Zelle mit 18,58 qm ermittelt und die Elektrodenentfernung mit 5,08 cm angenommen. Für den Elektrolyten von normaler Zusammensetzung beträgt der specifische Widerstand bei 24° ungefähr 14,5 Ohm auf 1 cc der Lösung. Der Widerstand für ein Bad ist dann gleich $\frac{R = 0{,}00145 \times 5{,}08}{18{,}58} = 0{,}000396$ Ohm; für 300 Zersetzungszellen wäre der Widerstand gleich 0,1188 Ohm. Für eine Dynamomaschine von 1632 Ampère und 215 Volt Leistung kann der innere Widerstand mit 0,002 Ohm angenommen werden. Der Widerstand der Leitung kann bei bestimmter Temperatur und bei bekannter Dicke der Leiter auf Grund der specifischen Leitfähigkeit berechnet werden. Bei den 300 Bädern und einer Leitung mit 19,35 qcm Querschnitt der Leiter am Bade (Längsleiter) und mit Querleitern von einem Durchmesser von 1,25 cm ergibt sich diese Grösse mit 0,0095 Ohm, was einem Energieverbrauche des Stromes von 7,22 Proc. entsprechen würde.

Der Rest des Widerstandes ist ein Product von mehreren Factoren, welche durch die Anhäufung der unlöslichen Metalle an der Anode und von verschiedenen im Bade stattfindenden secundären Reactionen abhängig sind. Auch dieser Widerstand ist selbstverständlich sehr veränderlich und wird für den vorliegenden Fall mit 0,0013 Ohm angenommen. Der Gesammtwiderstand ist daher gleich der Summe der einzelnen Widerstände, und zwar:

$$O = 0{,}1188 + 0{,}002 + 0{,}0095 + 0{,}0013 = 0{,}1316.$$

Nach dem Ohm'schen Gesetze ist die elektromotorische Kraft $V = A \times O$, daher $V = 1632 \times 0{,}1316 = 215$ Volt.

Zum Niederschlagen von 135,9 hk Kupfer in 300 Zellen einer Raffiniranstalt ist sonach eine Dynamomaschine von 1632 Amp. und 215 Volt nothwendig, welcher Strom ungefähr 1,09 k Kupfer für Stunde und Pferdekraft der verwendeten mechanischen Arbeit fällen würde. Mit Rücksicht auf eine Betriebsreserve und um die Dynamomaschinen langsamer laufen lassen zu können, werden in der Praxis die Dynamos etwas stärker bestellt als sie die Rechnung ergibt. Bei Berechnung der Betriebsmaschine werden zunächst aus $(1632 \times 215) : 746 = 470$ elektrische Pferdekräfte ermittelt, worauf mit Hilfe dieses Werthes bei Berücksichtigung der Verluste im Dynamo und der Wirkung der Betriebsmaschine die Stärke derselben bestimmt wird. — Um die Kathoden zu erzeugen, werden die hierzu bestimmten 30 Bäder in etwa 2 Tagen beschickt. Den fünften und jeden folgenden Tag werden die Kathodenüberzüge abgezogen und können sofort nach Umbiegen der einen Schmalseite in die eigentlichen Zersetzungszellen über die Querleiter eingehängt werden. In dem Maasse, als die einzelnen Bäder in den Stromkreis eingeschaltet werden, wird die anfänglich Null gewesene Spannung entsprechend erhöht, was entweder durch schnelleren Gang der Dynamomaschine oder mit Hilfe eines Rheostaten zu erzielen ist. Sind alle Zellen gefüllt, so werden die Messinstrumente die Stromstärke und den Potentialfall an jedem Bade angeben. Zur beiläufigen Beurtheilung des Zustandes der Elektrolyse dienen wohl einige äussere Erscheinungen an den Elektroden, wie z. B. eine starke Erwärmung, verursacht durch unrichtigen Contact, ein Dunkeln der Kathoden in Folge zu schneller Fällung des Kupfers, starke Gasentwickelung wegen grosser Stromdichte u. a. m. Derartige Kennzeichen eines unrichtigen Ganges sind aber in gut geleiteten Anlagen selten zu beobachten. Um sich zu überzeugen, ob der Strom seine volle Arbeit leistet, wird täglich eine bestimmte Anode aus dem Bade ausgehoben und gewogen. Nachdem 87,8 Amp. auf 1 qm Kathodenoberfläche täglich 2,44 k bei einem System mit 95 Proc. Nutzwirkung niederschlägt, so kann durch das Abwiegen der Kathodenplatte der jeweilige Erfolg leicht ermittelt werden. Zeigt sich in 1 bis 3 Zellen die gefällte Metallmenge kleiner, so liegt wahrscheinlich diese Verminderung im Vorhandensein von Kurzschlüssen. Diese beeinflussen das Ausbringen des ganzen Bades und müssen daher thunlichst vermieden werden. Um sich von dem etwaigen Eintritte der Kurzschlüsse zu überzeugen,

werden die Leiter an Endpunkten des Bades mit einem Voltmeter in Verbindung gebracht und der Stromverbrauch im Bade bestimmt. Bei normalen Verhältnissen kann in den Bädern ein constanter Fall des Potentials beobachtet werden, und wenn dies nicht eintritt, d. h. wenn in einem Bade der Potentialfall kleiner ist, als er zu Folge der Constanten der Anlage sein sollte, so ist dadurch das Vorhandensein der Kurzschlüsse angezeigt. Wird dabei aber ein Steigen des Potentials wahrgenommen, so hat man es mit einer Steigerung des Widerstandes (durch einen unlöslichen und adhärirenden Ueberzug der Anode) zu thun. Ist bei Berechnung der Dynamomaschine auf kleine Schwankungen des Widerstandes Rücksicht genommen worden, so wird dieser Umstand keinen besonderen Einfluss auf das Ausbringen haben und wird sich nur in einem grösseren Arbeitsaufwande äussern. Zur Messung der Potentialdifferenz an einzelnen Bädern werden Voltmeter verwendet. Ausser der Untersuchung des Stromes ist selbstverständlich auch ein chemisches Laboratorium vorhanden, in welchem die von Zeit zu Zeit nothwendige Untersuchung der Halbproducte und der Ganzproducte besonders aber des Elektrolyten vorgenommen wird. Rasche Bestimmungen von Kupfer und freier, sowie auch gebundener Schwefelsäure werden am meisten benöthigt. Auch wird in diesem Laboratorium das erzeugte Elektrolytkupfer auf sein Leitvermögen geprüft. Ferner ist es wichtig, den Elektrolyten auch bezüglich der Temperatur und Dichte thunlich constant zu halten, weshalb er täglich mit Thermometer und Aräometer untersucht werden soll. Der in den einzelnen Raffiniranstalten gebrauchte Elektrolyt wechselt bezüglich seiner Zusammensetzung nur unbedeutend und gewöhnlich hat er dem Gewichte nach folgende Zusammensetzung: 75 Th. Wasser, 10 Th. Kupfervitriol und 6 Th. Schwefelsäure von 60° B. Die Grenzen für Vitriol scheinen zwischen 15 bis 20 Proc. und für Säure zwischen 5 bis 6 Proc. zu liegen. Die Herstellung des Elektrolyten geschieht in einem Bottiche von bekanntem Inhalte, und nachdem das Wasser bis zur bestimmten Marke angefüllt wird, so ist auch dadurch sein Gewicht gegeben. Hierauf werden 15 bis 18 Proc. Kupfervitriol zugesetzt und nach dem Auflösen desselben so lange Schwefelsäure hinzugefügt, bis ungefähr 1,12 bis 1,15 spec. Gew. — Einige im Elektrolyten stattfindende und durch die Verunreinigungen des Anodenkupfers verursachte Processe tragen zur Reinigung des Elektrolyten bei. So z. B. wird ein Theil des Arsens oxydirt; als Säureradical wirkend, verbindet es sich mit dem Blei der Anode und geht in den Schlamm über. Ein anderer Theil verbindet sich mit dem Zinnoxyd, welches in diesem Falle als Säureradical wirkt. Die Verbindungen des Wismuths und Antimons werden durch Einwirkung der Luft in basische Oxydsalze umgesetzt und so aus dem Elektrolyten entfernt. Diese Thatsachen führen zur Anwendung zweier Mittel zur Reinigung des Elektrolyten; das erste besteht aus einem kleinen Zusatz von Zinn zum Anodenkupfer und das zweite in Einführung der Luft in den Elektrolyten behufs Oxydation des in Lösung übergegangenen Antimons und Wismuths. Letzterer Zweck

wird durch Einleitung eines Windstrahles in den Sammel-Bottich erreicht. Ist der Elektrolyt stark mit Eisensalzen verunreinigt, so wird ziemlich viel Energie zur Reduction (zu Ferrosalzen) derselben verbraucht und ausserdem die Gefahr vorhanden sein, dass kleine Eisenmengen ebenfalls an der Kathode gefällt werden. Es muss deshalb der Elektrolyt in solchem Falle umkrystallisirt werden; wenn dies nicht mehr thunlich ist, so wird durch die Benützung unlöslicher Anoden das Kupfer elektrolytisch aus demselben ausgefällt. — Damit die Stromdichte gleichartig bleibt und damit das Kathodengewicht für den 1,25 cm dicken Querleiter nicht zu gross ausfällt, werden die Kathoden öfter gewechselt. Wenn beispielsweise die Anoden jeden Monat durch frische Platten ersetzt werden müssen, so ist es rathsam, die Kathoden in 20 Tagen zu wechseln. Aus diesem Grunde werden in der berechneten Anlage jeden Tag die Kathoden von 15 Zellen gewechselt und behufs Umschmelzens zum Kupferraffinirofen gesendet. Die Kathoden werden einfach über die Querleiter derartig gebogen, dass der Schwerpunkt unter die Querleiter zu liegen kommt. — Die Menge des angesammelten Anodenschlammes ist von der Beschaffenheit der Anoden abhängig. Im Durchschnitte dürften in Amerika nach einmonatlichem Betriebe in jedem Bad 9 k Schlamm vorhanden sein. Die in den ersten 10 Zellen gesammelten Schlämme dürften 42 k Göldisch-Silber halten. Soll nun diese Schlammmenge täglich aufgearbeitet werden, so wird zunächst der Elektrolyt in das zum Sammel-Bottich führende Gerinne abgezogen und sodann nach dem Ausheben des grössten Theiles des Schlammes ein Abwaschen und Abreiben der Elektroden vorgenommen. Der Schlamm wird in das auf einem Blockwagen stehende Gefäss eingetragen; im Boden dieses Transportgefässes befindet sich ein Rohransatz, an welchen ein Stück mit einem grossen Quetschhahn verschliessbaren Gummischlauches aufgesteckt wird. Von hier gelangt der Schlamm auf ein über dem Schlammkasten angebrachtes Sieb mit 16 Maschen (auf 2,5 cm), wo er von Anodenabfällen befreit wird. Nach dem Absetzen des Schlammes wird der überstehende Elektrolyt zum Sammelbottich abgeleitet. Hierauf wird der übrige, durch Abwaschen und Abreiben gewonnene Schlamm ebenfalls in den Schlammkasten eingetragen und der ganze Inhalt mit Wasser durchgemischt. Dieses erste Waschwasser wird nach dem Absetzen abgezogen und zur Bereitung frischen Elektrolyts verwendet. Weitere Waschwässer, die natürlich noch mehr verdünnt sind, werden über Schmiedeisenabfälle geführt, wodurch das Kupfer niedergeschlagen wird. Die Schlämme werden dann schliesslich auf ein Filter, welches auf den falschen Boden eines zweiten Bottichs aufgelegt ist, geworfen, wobei das im Schlamm eingeschlossene Wasser abfliesst. Im Durchschnitte hält der Schlamm 50 Proc. Silber, 0,5 Proc. Gold und 15 Proc. Kupfer. Der Rest von 34,5 Proc. besteht aus werthlosen Verunreinigungen. Zur Verarbeitung des Anodenschlammes wird in Amerika sehr oft der nasse Weg gewählt, was wohl hauptsächlich durch den hohen Silberhalt erklärt werden kann. Als Neuerung bei den nassen Processen ist der auf

den Anaconda-Werken gegenwärtig zur Verarbeitung des Schlammes benutzte Weg anzuführen. An den Tagen der Scheidung des goldhaltigen Silbers mittels Schwefelsäure werden die hierbei entweichenden Gase der Schwefligsäure und der Schwefelsäure direct in eine Portion des Anodenschlammes geführt, wodurch das Kupfer ohne einen besonderen Zusatz von Schwefelsäure in Lösung gebracht wird. — Der Schlamm wird in einen mit Blei ausgelegten Bottich eingetragen und die sauren Dämpfe von der Goldscheidung eingeleitet. Ein Körting'scher Injector, der mit einem am Boden des Bottichs liegenden und durchlöcherten Bleirohre verbunden ist, führt Dampf und Luft ein. Der Anodenschlamm wird vor der Einleitung der Gase mit gewöhnlichem Elektrolyten bedeckt. Die Schwefligsäure reducirt das Cuprisulfat zu Cuprosulfat, während die eingeblasene Luft letzteres wieder zu Cuprisulfat oxydirt. In dieser gleichzeitig vor sich gehenden Reduction und Oxydation bildet sich freie Schwefelsäure, welche zum grossen Theile das im Anodenschlamme vorhandene Kupfer auflöst. Es ist während des Processes kein anderes Erwärmen nöthig, als durch den mittels Injectors eingeführten Dampf herbeigeführt wird. Findet aber keine Silberscheidung statt, so wird die Digestion des Anodenschlammes mit einer Mischung von 3 Th. 66proc. Schwefelsäure und 1 Th. Wasser vorgenommen. Die Luft und der Dampf werden ebenfalls durch den Körting'schen Injector eingeführt. Auf die eine oder die andere Art wird das Kupfer des Anodenschlammes aufgelöst, worauf der Schlamm gewaschen, getrocknet und geschmolzen wird. Der Schlammrückstand wird vor dem Schmelzen mit $^1/_8$ seines Gewichtes von schwarzem Fluss beschickt und auf den Herd eines kleinen Flammofens eingetragen. Das nach dem Schmelzen erhaltene Silber hat einen Feingehalt von 980 Th. Das geschmolzene Silber ist goldhaltig und wird daher auf bekannte Weise der Scheidung mittels Schwefelsäure unterworfen. — Die bei der Scheidung erhaltene Silberlösung gelangt in mit Blei ausgelegte Kasten, wo das Metall entweder mit Eisen, Eisenvitriol oder mit Kupfer ausgefällt wird. Bei Verwendung des Eisens als Fällungsmittel muss dafür Sorge getragen werden, dass kein Kupfer mit niedergeschlagen wird. Wird aber Kupfer zu demselben Zwecke benutzt, so findet der dabei gewonnene Kupfervitriol zur Erhaltung des Elektrolyten eine geeignete Verwendung. — Die saure Mutterlauge vom Auskrystallisiren des Kupfervitriols wird zur Extraction des Kupfers aus einer neuen Partie des Anodenschlammes angewendet. Das gefällte Silber wird gewaschen, getrocknet, mit etwas Salpeter gemischt und in Graphittiegeln eingeschmolzen. — Die beigemengten Verbindungen des Bleies, des Antimons und des Arsens veranlassen grosse Verluste an edlen Metallen und deshalb glaubt Barnett, dass es ökonomischer wäre, den feuchten Anodenschlamm mit einer Mischung aus 2 Th. 66proc. Schwefelsäure und 1 Th. Wasser und bei 140° zu behandeln. Das dabei verdampfende Wasser müsste stets bis zur vollständigen Auflösung des Kupfers durch frisches Wasser ersetzt werden. Sodann wäre behufs Concentration der Säure die Temperatur zu steigern,

was auch eine Auflösung des grösseren Theiles des Silbers zur Folge haben würde. Nach Zusatz von etwas Schwefelsäure dürfte es gelingen, 75 Proc. des Silberinhaltes in die Lösung zu bringen. Das dadurch gebildete Silbersulfat wäre dann mit heissem Wasser auszulaugen und das Silber aus der Lösung mit Kupfer niederzuschlagen. Das aus der dabei entstehenden Lauge gewonnene Kupfersulfat könnte zur Bereitung des Elektrolyten verwendet werden. Die Mutterlauge vom auskrystallisirten Kupfervitriol wäre wieder zur Bereitung der verdünnten Säure für neue Mengen Anodenschlamm zu verwenden. Der nach dem Auslaugen des Silbersulfats zurückgebliebene Rückstand würde jetzt nur $^1/_4$ des ursprünglichen Silberinhaltes halten, weshalb auch bei dem nun folgenden Schmelzen des Rückstandes nur ein kleiner Verlust eintreten würde. Das nach diesem Vorgang gewonnene Göldisch-Silber würde ausserdem einen höheren Halt an Gold haben, weshalb auch bei nachheriger Scheidung mit Schwefelsäure ein kleiner Goldverlust entstehen würde.

Die elektrische Kupferraffinerie der Anaconda-Werke nach S. Thofehrn wird beschrieben (Eng. Min. 10. Sept. 1896).

Elektrolytische Goldscheidung nach Moebius (J. 1895, 331) bespricht G. Kroupa nach Rothwell's „The Mineral Industry" (Oesterr. Bergh. 1896, 84); Betriebsergebnisse liegen noch nicht vor. Ferner werden Angaben gemacht über den Moebius-Process in seiner früheren Ausführung, wie er auf den Werken der „St. Louis Smelting and Rifining Company" statt der Scheidung mit Schwefelsäure in Verwendung stand, enthalten. Das hier behandelte „Bullion" hat im Durchschnitt 0,005 Proc. Gold gehalten und die aus demselben gegossenen Anoden waren 0,254 m lang, 0,203 m breit und 6,35 cm dick. Zwei derselben wurden in einem Leinwandsack zusammengelegt, so dass sie eine Anode gebildet haben. Die Zersetzungszellen sind aus Holz hergestellt und, um sie vor der Einwirkung des sauren Elektrolyten zu schützen, werden sie mit einen Anstrich von Bitumen versehen. Jede Zelle ist in 7 Abtheilungen getheilt und weil sich in jeder 10 Elektrodenpaare befinden, so beträgt die Zahl der letzteren pro Bad 70 Paare. Die Elektroden wurden in Reihen angeordnet. Der Verbrauch an elektromotorischer Kraft beträgt für jedes Bad $1^1/_2$ Volt und die Stromdichte wird mit 350 Ampère auf 1 qm angegeben. Der Strom wurde von einer Dynamomaschine von 200 Ampère Stromstärke und 100 Volt Spannung erzeugt, welche von einer 30 Pf. Maschine angetrieben wurde. Der beim Beginn des Processes verwendete Elektrolyt bestand aus Wasser, welches mit 0,1 Proc. Salpetersäure angesäuert wurde und im Verlaufe des Processes in schwache Silbernitratlösung überging. Die Anoden wurden in 30 bis 40 Stunden aufgezehrt. Das gefällte Silber hat Krystallform und weil diese Krystalle gegen die Anoden anwachsen, so könnten leicht Kurzschlüsse entstehen, weshalb eine Abreibevorrichtung vorhanden ist, welche die angewachsenen Krystalle von der Kathode abstreift und ausserdem eine Bewegung des Elektrolyten verursacht. Das auf diese Weise von der Kathode getrennte Silber fällt in einen am Boden jeder Zellen-

abtheilung befindlichen Kasten, welcher mit einem falschen Boden versehen ist. Dieser Boden ist durchlöchert und trägt eine als Filter dienende Leinwand. Der auf diesem Filter angesammelte Silberniederschlag wurde einmal des Tages ausgehoben, während das Entleeren des in den Anodensäcken zurückgebliebenen Goldschlammes in der Regel erst nach einer Woche stattfand. Weil der Goldschlamm noch silberhaltig war, wurde er zunächst mit Salpetersäure gekocht, dann gewaschen und getrocknet und schliesslich mit etwas Sand oder Borax geschmolzen, wobei ein Gold von 999 Feine erhalten wurde. Der Silberniederschlag wurde ebenfalls gewaschen, getrocknet und geschmolzen. Das so raffinirte Silber hatte einen Feingehalt von 999,5. Die Leistungsfähigkeit der gegenwärtig ausser Betrieb befindlichen Anlage in St. Louis betrug täglich 933 k goldhaltigen Silbers; die ähnlich eingerichtete Scheideanstalt in Pittsburg kann im Tage 1240 k „Bullion" verarbeiten. Auch der Betrieb dieser Scheideanstalt ist jenem der St. Louis-Anlage ähnlich, nur wird hier der Goldschlamm vor dem schliesslichen Auskochen mit Salpetersäure mit einer kleinen Menge von Silber eingeschmolzen. Das Auskochen der Salpetersäure geschieht in Steinguttöpfen.

Elektrolytische Silberreinigung nach Moebius. Nach G. Faunce (J. Frankl.; Oesterr. Bergh. 1896, 30) wird auf dem Pennsylvania-Bleiwerke das Silber im Schmelzofen soweit gereinigt, dass es nicht über 2 Proc. verunreinigendes Blei, Kupfer und Wismuth enthält; ist das Silber unreiner, so gibt es grössere oder geringere Plage mit Kupfer- und Blei-Anhäufungen in den Lösungen und mit stetig grossen Mengen von Nebenproducten, sowie zunehmende Schwierigkeit, ein reines Product zu erzielen. Sobald das Silber den Zustand von Reinheit gewonnen hat, wird es aus der Kuppel zu flachen Platten von ungefähr 45 cm Länge, 25 cm Breite und 1,3 cm Dicke geschlagen, die 13 bis 15 k wiegen. Diese liefern die Anoden für die Elektrolyse. Jede Platte hat 3 Hervorragungen oder Ohren an einer ihrer Langseiten; in diese Ohren gestossene Löcher nehmen die Drähte auf, an denen die Platte in die Lösung gehängt wird. Die 98 Bäder sind zu Sätzen von je sieben Stück geordnet, die als „Tanks" bezeichnet werden. Die Tanks sind aus 2 Brettern von californischem Redwood (Rothholz) gemacht, die sehr sorgsam zusammengefügt sind. Der Boden ist mit Kautschuk-Platten belegt. Jeder Tank ist 3,35 m lang, 60 cm breit und 50 cm tief; jede einzelne Zelle 60 cm lang und 45 cm breit. Als Elektrolyt dient eine Lösung von Silber- und Kupfernitrat in verdünnter Salpetersäure. Der geringe Säuregehalt von $^1/_2$ bis 1 Proc. genügt, um der Abscheidung von Kupfer vorzubeugen; an Säure wird trotzdem für jede Zelle alle 24 Stunden 1 Pint (= 0,57 *l*) verbraucht. — Die Kathoden sind dünne Bleche aus reinem Silber, sie werden auf dem Hüttenwerke selbst aus eigenem Silber gewalzt. In jedes Bad werden 4 von diesen Kathoden so gehängt, dass sie mit 3 Anoden abwechseln. Der Zwischenraum zwischen Kathode und Anode beträgt etwa 43 mm. Die Stäbe, an denen Kathoden und Anoden hängen, ruhen auf den Hauptleitungsstäben, welche längs der

Tankseiten angebracht sind; auf derjenigen Seite des Bades, wo der Strom in die Anoden eintritt, sind die Enden der Kathodendrähte durch Kautschuk isolirt, während auf der andern Seite das Umgekehrte stattfindet. Der elektrische Strom hat 180 Amp.; er tritt in jedes Bad durch 3 Anoden, es beträgt die derartig dreigetheilte Intensität also 60 Amp., und, da er zu jeder Breitseite von jeder Anode austritt, um durch die Lösung zur Kathode zu gelangen, auf diesem Wege noch 30 Amp. Die Zellen oder Bäder sind in Reihen derart geordnet, dass der ganze Strom durch jedes Bad geht. Jede Anode hängt in einem Musselin-Sack, der das ungelöst bleibende Metall sammeln soll, das in Form eines schwarzen Schlammes abfällt; es ist dies das gesammte Gold und Wismuth, sowie der grössere Theil des Bleies als Hyperoxyd, zusammen mit etwas Silber und Kupfer. Unterhalb dieses Systems von Anoden, Kathoden und Säcken ist auf einen kastenförmigen Rahmen ein Stück Tuch gespannt, um das ausgeschiedene Silber zu sammeln, welches von den Kathoden durch hölzerne Kratzer abgeschabt wird. Diese Kratzer umfassen die Kathoden, gabelförmig sich beiden Seiten anschliessend, ohne sie doch zu berühren, und werden durch Maschinerie auf und ab bewegt, was aber andauernd nicht nur deshalb geschieht, um das auf den Kathoden sich niederschlagende Silber abzukehren und etwa durch dieses entstehenden Kurzschlüssen vorzubeugen, sondern auch um die Lösung in steter Bewegung zu erhalten und hierdurch sowohl der Polarisation als auch ihrer Neigung, nach der verschiedenen Dichte Schichtlagen auszuseigern, kräftig zu wehren. Die Stromdichte beträgt etwa 200 Amp. auf 1 qm Kathodenfläche. Das ausgeschiedene Silber wird, nachdem es den Tanks entnommen, sorgfältig mit heissem Wasser ausgewaschen, um jede Spur der kupferhaltigen Lösung zu vertreiben, und dann in einer grossen Graphitretorte geschmolzen, welche 560 k zu fassen vermag. Der Goldschlamm wird geschmolzen, granulirt und dann mit Säure geschieden und ergibt Gold von 996 bis 998 Feinheit. Die Elektrolytlösung ist schön grün infolge eines Kupfergehaltes von 4 bis 5 Proc. und enthält übrigens noch ein wenig Blei. Die Gegenwart dieser Metalle ist insofern nützlich, als dann ebenfalls in der Lösung enthaltenes Silber (als das elektronegativste von ihnen) sich zuerst niederschlägt. So lange die Mengen jener nicht zu hoch steigen und ein Säureüberschuss erhalten bleibt, scheidet sich deshalb das Silber völlig rein aus.

Zur Entsilberung von Werkblei verwendet Tommasi (C. r. 122, 1122 u. 1476) eine Lösung von essigsaurem Blei-Natrium. Zwischen den plattenförmigen Blei-Anoden wird eine langsam in Umdrehung versetzte Kathode angebracht, auf welcher sich das gelöste Blei niederschlägt. Der Anodenschlamm enthält das Silber.

Metallfällung durch unsymmetrische Wechselströme versuchte B. Rösing (Z. Elektr. 2, 550); er findet, dass durch Wechselströme von starker Asymmetrie ein dichterer Niederschlag als mit Gleichstrom erzielt werden kann, auch ist es wahrscheinlich, dass dieses Ergebniss sich ohne zu grosse Verringerung der Ausbeute erzielen lässt.

Aluminiumfabrikation[1]). Auf dem internationalen Congress für angewandte Chemie zu Paris besprach Minet die Aluminiumfabrikation nach seinen in der Fabrik zu St. Michel ausgeführten Versuchen. Zur Elektrolyse eines geschmolzenen Gemenges von 70 Th. Chlornatrium und 30 Th. Aluminiumfluorid-Fluornatrium mit einem Strome von 4000 Amp. bedarf man einer Spannung von 7,5 Volt. Man erhält stündlich 1 k Aluminium, was einer Stromausbeute von 75 Proc. entspricht. Das Bad wird mit einem Gemenge von Thonerde und Aluminiumfluorid gespeist, unter zeitweisem Zusatz einer kleinen Menge Kochsalz. Die elektrolytische Reaction beruht wesentlich auf der Zersetzung des Aluminiumfluorids, da sie, wenn man dem Bade an Stelle des genannten Gemenges nur Thonerde allein zugibt, bald aufhört; es muss dabei an der Anode Fluor frei werden. Im Gegensatz hierzu hat man in der Fabrik zu Froges gefunden, dass an der Anode weder freies Fluor noch Fluorwasserstoff auftreten. Man nimmt deshalb dort an, dass das Fluor im Augenblick seines Freiwerdens sich sofort mit der dem Bade zugesetzten Thonerde in Fluoraluminium umsetze, so dass das letztere stets regenerirt würde und der Process so verlaufe, als ob anscheinend die Thonerde zersetzt werde. — Moissan stellt es als möglich hin, dass das Fluor auch in Form des geruchlosen, gegen Wasser und Gas indifferenten Kohlenstofffluorids entweichen könne; er hält daher eine genaue Untersuchung der an der Anode sich entwickelnden Gase für sehr wünschenswerth. (Vgl. Z. Elektr. 3, 169.)

Galvanische Verkupferung von Aluminium nach Ch. Margot (Electricien 12, 237). Das Wesentliche des Verfahrens besteht darin, dass die Oberfläche des Aluminiums durch Behandlung mit Salzsäure mit einer dünnen Schicht von Aluminiumchlorid bedeckt wird, welche das Metall vor Oxydation schützt und es befähigt, beim Eintauchen in eine Kupfersulfatlösung einen dünnen Kupferüberzug anzunehmen. Das Waschen mit Wasser nach der Behandlung mit Salzsäure darf daher nur oberflächlich geschehen und nicht bis zum völligen Verschwinden des Chlorwasserstoffs fortgesetzt werden. Es empfiehlt sich nicht, das Metall nach dem Waschen direct in das eigentliche Galvanisierbad zu bringen, da die anhaftende Chlorverbindung nur die Bildung der ersten Kupferhäutchen begünstigt, später aber durch Lockerung des sich niederschlagenden Kupfers und durch Zerfressen des darunter liegenden Aluminiums ungünstig wirkt. Nach Bildung des ersten Kupferüberzugs nimmt man daher das Metall wieder heraus und befreit es durch sorgfältiges Waschen von dem Rest der noch anhaftenden Chlorverbindung. Bringt man es dann ins eigentliche galvanische Bad, so nimmt die dünne Kupferschicht weiteres Kupfer leicht und gleichmässig an. Die anfängliche Behandlung mit einer Alkalicarbonatlösung bezweckt das Metall rauh und porös zu machen, was zum festen und gleichmässigen Haften

1) Der im Bau begriffenen Aluminiumfabrik zu Foyers stehen bedeutende Wasserkräfte zu Gebote. (L'éclair. électr. 7, 411.)

des ersten Kupferniederschlags nothwendig ist. Aluminiumbronze, welche sich leichter als das reine Aluminium (auch direct ohne Behandlung mit Salzsäure) verkupfern lässt, kann man auch mit warmer, verdünnter Salpetersäure (anstatt mit der Carbonatlösung) beizen. (Z. Elektr. 2, 606.)

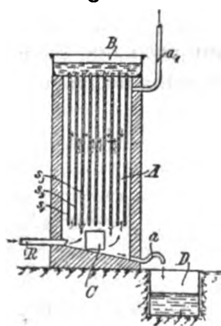
Aluminium aus wässerigen Lösungen. Nach H. N. Warren (Chem. N. 73, 122) soll aus einer weinsäurehaltigen, ammoniakalischen Aluminiumlösung Aluminium bei Anwendung eines Stromes von 12 V. und 9 Amp. auf das als Kathode dienende Messing (Anode: Aluminium oder Kohle) niedergeschlagen werden. (?)

Mangansilicium, $SiMn_2$, erhalten durch Erhitzen von Manganoxyd mit Kieselsäure und Kohle im elektrischen Schmelzofen, ist nach Vigouroux (C. r. 121, 771) sehr hart, spröde, metallisch glänzend. Durch Erhitzen von Kupfer und Silicium erhielt derselbe (das. 122, 318) Kupfersilicium, $SiCu_2$, als sehr harte Legirung.

Herstellung unorganischer Stoffe.

Zur Ausscheidung des Natrons aus der bei der Elektrolyse von Kochsalzlaugen erhaltenen Kathodenflüssigkeit lässt C. Kellner (D. R. P. Nr. 85 041) letztere in einem Gegenstrom von die Verdampfung bewirkenden, gereinigten Feuergasen über Drahtseile oder Ketten fliessen und bringt dadurch das Natron in Form von Natriumcarbonat zum Auskrystallisiren. Der Krystallisationsthurm *A* (Fig. 61) trägt oben den zur Aufnahme der auszukrystallisirenden Lösung dienenden Behälter *B*. Der Boden dieses Behälters ist durchlöchert; in die Löcher sind Drahtseile oder Ketten $s_1 s_2 s_3$ .... eingezogen, welche im Innenraum des Thurmes *A* frei herabhängen, so dass die zwischen den Rändern der Löcher und den in die Löcher eingehängten Seilen oder Ketten durchtretende Flüssigkeit an letzteren in dünnen Schichten herabfliesst. Nahe dem Boden des Thurmes, welcher durch das Ausflussrohr *a* mit einem Sammelbehälter *D* verbunden werden kann, mündet das Einströmungsrohr *R* für die von einer Feuerung kommenden, vorher gereinigten Feuergase, welche im Gegenstrom zu der an den Seilen oder Ketten herabrinnenden Flüssigkeit nach aufwärts zu dem Abzugsrohr a_1 streichen und hierbei in innige Berührung mit den Flüssigkeitstheilchen kommen, wodurch eine rasche Verdampfung der Lösung und Festkrystallisiren des hierbei ausgeschiedenen Natriumcarbonats an den Seilen oder Ketten bewirkt wird, von welchen dies durch Schütteln leicht getrennt werden kann. Die abfallenden Krystalle werden durch eine seitliche Oeffnung *C* herausgezogen, während die die übrigen Salze noch

Fig. 61.



in Lösung enthaltende Flüssigkeit durch das Ausflussrohr *a* in den Sammelbehälter *D* fliesst.

Elektrolyse von Salzlösungen mittels bewegter Quecksilber-Kathode. Nach C. Kellner (D. R. P. Nr. 85 360) bildet vorliegendes Verfahren die „langgesuchte Lösung des Problems der Elektrochemie, indem sie der Industrie ein Mittel schafft, mit vertical angeordneten, unendlich einfachen, dauerhaften und betriebssicheren Apparaten ohne Anwendung eines Diaphragmas (einer grösseren Scheidewand) die vollständige Spaltung von Metallchloriden unter ganzer Ausnutzung des elektrochemischen Aequivalentes der Energie durchführen zu können“. Das Verfahren besteht wesentlich darin, dass das als Kathode gemäss Pat. 64 409 (J. 1892, 339) benutzte Quecksilber in Form von schmalen Streifen zur Anwendung kommt, welche durch ein System von Rinnen gebildet und gezwungen werden, die Anoden in Schraubenlinien zu umkreisen, während sie immer wieder von dem hierbei aufgenommenen Kathion in einer vom Zersetzungsraum getrennten Zelle befreit werden. — Durch Anwendung dieses Verfahrens ist es (angeblich) endlich möglich geworden, Apparate von jeder beliebigen Leistungsfähigkeit herstellen zu können. Die Menge des erforderlichen Quecksilbers ist in Folge der hohen hierbei erreichbaren Stromdichte eine geringe, und die Förderung einfach, weil es genügt, für jeden noch so grossen Apparat nur diejenige Quecksilbermenge auf die Anfangswindung der Schraubenlinie zu heben, die für einen einzelnen Schraubengang erforderlich ist. — Die Fig. 62 und 63 veranschaulichen einen in cylindrischer Form ausgeführten Apparat in senkrechtem Schnitt und in der Draufsicht bez. im wagerechten Schnitt. Die Fig. 64 bis 66 zeigen den mit schraubengangförmigen Rinnen zur Führung des Quecksilberstreifens

Fig. 62.

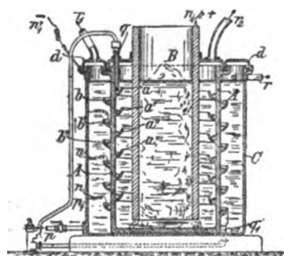


Fig. 63.

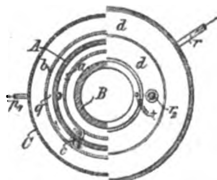
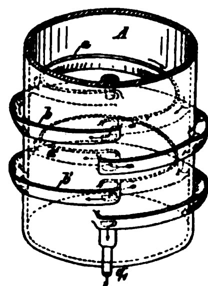


Fig. 64.



versehenen Cylinder in perspectivischer Ansicht und einen Theil desselben in senkrechtem und wagerechtem Schnitt. Die Fig. 67 bis 69 zeigen in Ansicht, senkrechtem und wagerechtem Schnitt eine zweite Ausführungsart in flacher Form, welche hauptsächlich dazu dient, in bereits vorhandenen Apparaten statt des Diaphragmas eingesetzt zu werden. Die Fig. 70 bis 72 zeigen eine weitere Ausführungsform des

Apparates in Oberansicht, senkrechtem Schnitt und eine Sonderansicht der hierbei verwendeten Rinne, wobei die streifenförmige Quecksilberschicht im Gegensatz zu den zwei früheren Apparatformen beiderseitiger Einwirkung unterworfen ist (von beiden Seiten bestrahlt wird) und daher

Fig. 65.

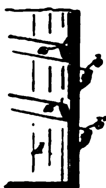


Fig. 66.



Fig. 67.

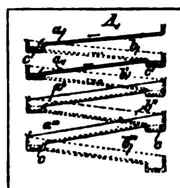


Fig. 68.



Fig. 69.

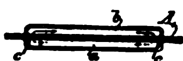


Fig. 70.

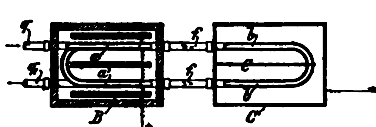


Fig. 71.

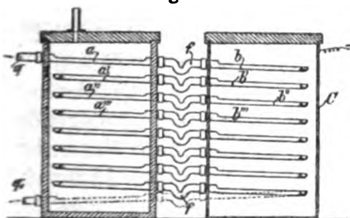
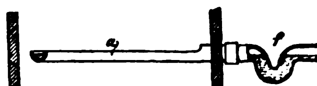


Fig. 72.



mit der grössten Stromdichte arbeitet. — Bei den in den Fig. 62 bis 66 dargestellten Apparaten ist *A* ein aus Porzellan oder Steingut hergestellter Cylinder, welcher mit zahlreichen schraubengangförmigen Rinnen *a a' a''* . . ., *b b' b''* . . . (von welchen der Deutlichkeit wegen nur wenige gezeichnet sind) versehen ist, durch welche das Quecksilber in Form eines schmalen Streifens läuft. Diese Rinnen sind am Cylinder *A* derart angeordnet, dass die den ersten, dritten, fünften Schraubengang u. s. w., also die ungeraden Schraubengänge bildenden Rinnen an der Innenseite, die den zweiten, vierten, sechsten u. s. w., mithin die geraden Schraubengänge bildenden an der Aussenseite des Cylinders verlaufen, wobei die inneren in der Zersetzungszelle liegenden Rinnen mit den in der Bildungszelle befindlichen äusseren Rinnen je durch eine in der Cylinderwandung hergestellte schlitzförmige Oeffnung oder einen Spalt *c* verbunden sind. In den Cylinder *A*, dessen oberster Rinne *a* das Quecksilber durch ein Rohr *q* zugeführt wird, ist eine geeignete Anode (oder Anoden) *B* vortheilhaft in cylindrischer Form eingesetzt, welche mit dem zu zerlegenden festen Salz gefüllt wird, so dass dieses nicht in die Quecksilberrinnen gelangen, dagegen, von unten in die Lösungsflüssigkeit übertretend,

letztere beständig anreichern kann. Das Ganze wird in ein Gefäss *C* eingestellt, welches denjenigen Körper enthält, an den das abgeschiedene Kathion gebunden werden soll (Wasser oder eine andere Reactionsflüssigkeit), und mit einem Deckel *d* geschlossen ist. *r* ist das Eintrittsrohr für die Reactionsflüssigkeit und r_1 und r_2 sind Gasableitungsröhren für Wasserstoff- und Chlorgas. Die Anode *B* ist mit dem positiven Poldraht n_1 und das Quecksilber mit dem negativen Poldraht n_1' einer Stromquelle verbunden. — Wenn der Widerstand des langen Quecksilberstreifens bei der bedeutenden Stromabfuhr ein bereits merkbarer sein würde, so erscheint es angezeigt, diesen die Schraubenlinie bildenden Quecksilberstreifen an verschiedenen Stellen seiner Länge mit dem negativen Pol der Elektricitätsquelle zu verbinden. Zu diesem Zwecke wird das Gefäss *C* selbst aus Eisen angefertigt und mittels der Drähte *n* mit dem Quecksilber an verschiedenen Stellen leitend verbunden, während es selbst diese so gesammelten Ströme durch Draht n_1' zum Dynamo zurückführt, wie das in Fig. 62 links zu ersehen ist. — Angenommen, es soll Kochsalz zwecks gleichzeitiger elektrolytischer Darstellung von Aetznatron, Ammoniak und Chlor zersetzt werden (wobei der Apparat selbstverständlich auch bloss zur Darstellung von Aetznatron und Chlor allein angewendet werden kann). Quecksilber wird in die oberste innere Rinne *a* eingelassen. Aus der in der Zersetzungszelle befindlichen Kochsalzlösung wird nun, sobald der Strom geschlossen ist, Natrium in das Quecksiber abgeschieden, um während des Laufes des Quecksilbers durch den zweiten, an der Aussenseite des Cylinders *A* liegenden Schraubengang *b* sofort an das im Bildungsraume befindliche Wasser bez. die Natriumnitratlösung unter Bildung von Aetznatron bez. auch Ammoniak abgegeben zu werden. Das vom Amalgam befreite Quecksilber gelangt unmittelbar darauf in den nächsten Schraubengang *a'*, amalgamirt sich wieder mit Natrium, führt das Amalgam wieder in die Bildungszelle, um es in dem äusseren Schraubengang *b'* abzugeben u. s. w., und gelangt schliesslich in reinem Zustande durch Rohr q_1 aus dem Apparat zu einer Pumpe *p* oder einer sonst geeigneten Hebevorrichtung, durch welche es wieder dem Rohr *q* und dadurch der obersten inneren Rinne *a* zwecks neuerlicher Reaction zugeführt wird. Die concentrirte Aetznatronlauge wird aus dem Gefässe *C* durch ein Rohr p_1 abgelassen, während durch das Rohr r_1 der gebildete Wasserstoff bez. das Ammoniak und durch das Rohr r_2 das Chlor entweichen, um ihrer weiteren Bestimmung zugeführt zu werden. — Durch diese Anordnung der Quecksilberrinnen ist eine vollständige Abdichtung des Zersetzungsraumes gegen den Bildungsraum geschaffen. Wird darauf aber kein Gewicht gelegt, so kann statt des Cylinders *A* auch eine isolirte Wand A_1 zur Trennung der beiden Räume benutzt werden, wie dies die Fig. 67 bis 69 zeigen. Diese Wand erhält auf beiden Seiten die nach entgegengesetzten Richtungen geneigten und durch Schlitze *c* verbundenen Rinnen *a a'* ..., *b b'* ..., so dass das Quecksilber nach einer flachgedrückten Schraubenlinie oder im Zickzackwege abwechselnd durch den Zersetzungs- und Bildungsraum geht. Diese

Anordnung eignet sich vornehmlich für bereits bestehende, mit Diaphragmen arbeitende elektrolytische Apparate, da an Stelle des Diaphragmas bloss die Wand A_1 eingesetzt zu werden braucht. — Für sehr grosse Apparate empfiehlt sich die in den Fig. 70 bis 72 gezeigte Ausführungsform. Bei dieser sind die Rinnentheile *a a'* ... und *b b'* ... in von einander vollständig gesonderten Behältern (Zersetzungsbehälter und Bildungsbehälter) angeordnet und durch gebogene, ausserhalb dieser Behälter liegende Rohre *f* mit einander verbunden. Das durch Rohr *q* zugeführte Quecksilber kreist daher in nur einem halben Schraubengang zwischen drei gegenpoligen Elektroden und ist hierbei von beiden Seiten der Wirkung dieser Elektroden ausgesetzt (beiderseitig bestrahlt), so dass also nur die Hälfte des Quecksilbers erforderlich wird, während die Leistung dieselbe ist, wie bei den früher beschriebenen Anordnungen.

Elektrolyse. Nach W. Bein (D. R. P. Nr. 84 547) bleiben die bei der Elektrolyse einer leitenden Lösung entstehenden Zersetzungsproducte, wenn man Diaphragmen ausschliesst, nur so lange der Strom hindurchgeht, in der Nähe der Elektroden, wofern man durch passende Anordnung der letzteren Sorge dafür trägt, dass nicht etwa durch das grössere oder geringere specifische Gewicht der entstehenden Verbindung und durch das damit verbundene Herabsinken oder Hinaufsteigen derselben, durch aufsteigende Gasblasen, durch starke örtliche Temperaturerhöhungen u. s. w. Wirbelströmungen in der Lösung hervorgerufen werden. Die in dieser Weise an den Elektroden angehäuften Zersetzungsproducte sind durch eine aus der unveränderten Flüssigkeit bestehende Trennungsschicht getrennt. — Es soll sich nun herausgestellt haben, dass während des Stromdurchganges keine praktisch merkliche Mischung der Zersetzungsproducte mit der scharf hervortretenden trennenden Schicht stattfindet und dass selbst noch bei geringen mechanischen Störungen dasselbe zu beobachten ist. In dem Maasse, als die Elektrolyse fortgesetzt wird, wird auch die Trennungsschicht schmaler, aber nichtsdestoweniger tritt keine Vermischung ein. Wird nun die Elektrolyse nur bis zu dem Zeitpunkt fortgesetzt, in welchem die scharfe Trennungs- bez. Grenzschicht, die durch Indicatoren äusserlich bemerkbar gemacht werden kann, eben verschwinden will, und in diesem Momente der zur Elektrolyse benutzte Apparat durch eine undurchlässige, in die Flüssigkeit einzusetzende Wand an der Stelle der neutralen Zwischenschicht in zwei vollständig von einander getrennte Theile geschieden, so erhält man die Zersetzungsproducte in technisch reinem Zustande. Eine derartige Grenzschicht müsste sich natürlich auch bei geeigneter Apparatenanordnung bei Anwendung von Diaphragmen bilden. Dies ist aber aus dem Grunde nicht der Fall, weil in Folge der durch die porösen Trennungswände bedingten Diffusion oder richtiger gesagt Endosmose dauernd locale Störungen entstehen, welche die Grenzschicht zerstören und es in Folge dessen unmöglich machen, dass eine derartige Concentration der Zersetzungsproducte erreicht wird, wie bei dem vorliegenden Verfahren. — Auf die vorgeschlagenen Apparate sei verwiesen (Z. angew. 1896, *74).

Elektrolytischer Apparat. Nach E. Peyrusson (D. R. P. Nr. 87 338) hat die Innen-Elektrode *a* (Fig. 73 und 74) Schraubenform, deren Windungen einander so nahe gebracht sein müssen, dass der von oben zufliessende Elektrolyt der Wirkung des Stromes vollkommen ausgesetzt wird. Diese mit einem Stromeinlass *b* versehene Elektrode ist in ein als Scheidewand dienendes poröses Gefäss *c* eingesetzt, dessen innerer Durchmesser gleich dem der Elektrode ist. Das poröse Gefäss hat am Boden einen Abflusshahn *d* für den Elektrolyten. Die Aussen-Elektrode *e* des Apparates besitzt gleichfalls Schraubenform, in deren Mittelraum das poröse Gefäss *c*, welches die Innen-Elektrode enthält, hineinpasst. Die Windungen dieser Schraube werden durch äussere Stützen *f*, von welchen eine den Stromeinlass *g* trägt, zusammengehalten; an Stelle der Stützen *f* kann man die Aussen-Elektrode auch mit einer die Windungen der Schraube stützenden Wand umkleiden. Beide

Fig. 73.

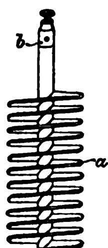


Fig. 74.

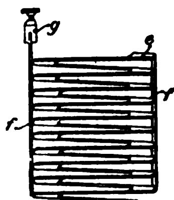
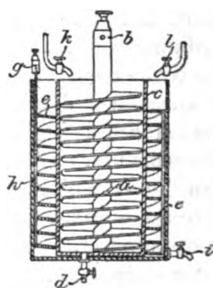


Fig. 75.



Elektroden sind mit dem porösen Gefäss in ein innen mit Asbesttuch ausgelegtes Gefäss *h* aus Porzellan, Holz oder Metall gesetzt, an welchem unten ein Hahn *i* sich befindet, mit welchem der Abfluss des der Wirkung der Aussen-Elektrode *e* ausgesetzten Elektrolyten regulirt wird. Durch die mit Speisebehältern verbundenen und entsprechend geöffneten Hähne *k* und *l* gelangen die zur Elektrolyse bestimmten Lösungen in den Apparat (Fig. 75), durchfliessen diesen, indem sie den Windungen der Elektroden folgen, und verlassen ihn unten durch die Hähne *d* und *i*.

Elektrochemischer Zersetzungsapparat von H. Carmichael (D. R. P. Nr. 87 676) besteht aus einem oberen Theil und einem unteren Theil, in denen beiden die zu zersetzende Salzlösung sich befindet. Diese Abtheilungen sind durch ein Diaphragma von einander getrennt, welches schwach geneigt ist. In jeder Abtheilung befindet sich eine der Elektroden. Die Anode besteht aus Gaskohlenstücken, welche auf einem mit der Zuleitung in Verbindung stehenden Platindrahtgeflecht aufruhen; die Kathode besteht aus Eisen (ausführlich in Z. angew. 1896, *537).

Zur Darstellung von Chlor und Salzsäure wird nach G. B. Baldo (D. R. P. Nr. 87 735) Meerwasser zunächst bis zu einer

Dichte von 1,06 spec. Gew. eingedampft und die erhaltene Flüssigkeit elektrolysirt. Das an der Anode entwickelte Chlor kann in bekannter Weise auf Hypochlorite und Chlorate verarbeitet und der Wasserstoff der Kathode in Gasometern aufgefangen und als Brennstoff verwendet werden. Die Kathodenflüssigkeit gibt Aetznatronlösung, welche entweder als solche verwendet oder aber eingedampft und eingeschmolzen wird. Die in der Thonzelle an der Anode zurückbleibende Flüssigkeit enthält noch unzersetztes Chlornatrium, ferner freie Schwefelsäure, Magnesiumsulfat u. s. w. Sie wird der Destillation unterworfen, wobei man auf die ersten $^3/_4$ des Destillates verzichtet. Das letzte $^1/_4$ des Destillates ist ziemlich reich an Chlorwasserstoff. Der trockene Destillationsrückstand wird in wagrechten, cylindrischen, eisernen Retorten ausgeglüht, wobei sich Chlorwasserstoff entwickelt, der jedoch noch Spuren von Schwefelsäure enthält. Zur Beseitigung der letzteren leitet man das Gas durch eine concentrirte Lösung von Chlorbaryum und lässt das jetzt reine Chlorwasserstoffgas durch die oben erhaltene und in Woulff'sche Flaschen gefüllte Chlorwasserstoffsäurelösung streichen.

Elektrolytische Zersetzung von Alkalisalzen. Das Verfahren von H. Y. Castner (D. R. P. Nr. 88 230) zur elektrolytischen Darstellung von Alkalihydrat und Chlor aus Alkalichloriden verwendet Zellen, die hintereinander geschaltet und miteinander ausschliesslich durch flüssiges Metall elektrisch verbunden sind; dieses Metall wird in ständiger Bewegung erhalten, um das in der ersten Zelle (aus welcher das Chlor als Gas entweicht) niedergeschlagene Alkalimetall in die zweite Zelle überzuführen, in welcher das durch das Quecksilber und Alkalimetall gebildete Amalgam als Anode wirkt und in Gegenwart von Wasser das Alkalimetall unter Bildung von Alkalihydrat abgibt. — Wenn es sich z. B. um die Herstellung von reinem Aetznatron aus Chlornatrium handelt, so muss ebensoviel Natrium in einer gewissen Zeit in der ersten Zelle gefällt werden, als in der zweiten Zelle in derselben Zeit frei wird, da, wenn kein Natrium in dem Quecksilber vorhanden ist, während sich dieses in der zweiten Zelle befindet, eine Oxydation des Quecksilbers, d. h. schwer wiegende Verluste eintreten würden. Nun ist in der zweiten Zelle (Aetznatronzelle) die Wirksamkeit stets 100 Proc.; in der ersten Zelle (Chloridzelle) dagegen ist es in Folge der theilweisen Zersetzung des Wassers oder in Folge der Wiederverbindung eines Theiles des Natriums praktisch unmöglich, eine Wirksamkeit von 100 Proc. zu erzielen; deshalb ist es zur Verhinderung der Oxydation des Quecksilbers wesentlich, dass mehr Strom durch die erste als durch die zweite Zelle tritt. Dies lässt sich nun in verschiedener Weise erreichen: 1. Indem man den Strom eine Zeit lang nur durch die erste Zelle treten lässt, bis eine gewisse Menge Natrium abgeschieden worden ist, worauf der Strom so lange durch beide Zellen geleitet wird, bis fast das ganze Natrium, welches sowohl während dieser Zeit gebildet, wie vorher in dem Quecksilber niedergeschlagen worden, in der zweiten Zelle zur Abgabe gelangt ist; alsdann wird in derselben Weise fortgefahren. —

2. Durch Verwendung von zwei Dynamos, deren gesammter Strom durch die erste Zelle geht, während nur ein Theil des Stromes durch die zweite Zelle geleitet wird. — 3. Durch Anwendung eines Hauptstromkreises und Kurzschliessung eines Theiles desselben. Es ist zweckmässig, den Strom so zu regeln, dass stets etwa 0,2 Proc. Natrium in dem Amalgam erhalten bleiben. — Die elektromotorische Kraft, welche in der ersten Zelle zur Zersetzung des Chlornatriums in seine Elemente, Chlor und Natrium, erforderlich ist, ist theoretisch etwa 3 Volt, während die in der zweiten Zelle durch die Zersetzung des Natriumamalgams erzeugte elektromotorische Kraft theoretisch 0,7 Volt beträgt. Im praktischen Betrieb werden mit einem Strom von etwa 4 Volt und 450 Ampère gute Resultate erzielt, und der Unterschied in dem Strome, welcher durch die erste Zelle geht, gegenüber dem die zweite Zelle durchfliessenden muss natürlich derart bemessen, bezw. geregelt werden, dass er der in der ersten Zelle erzielten Wirksamkeit entspricht. — Bei dem Apparat nach Fig. 76 und 77 ist die viereckige Zelle *A* durch eine undurchlässige Scheidewand *B* in zwei Kammern, bezw. Abtheilungen A_1 A_2 getheilt. Der untere Theil der Zelle ist bei *D* rund ausgeführt und der Boden

Fig. 76.

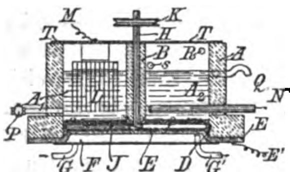
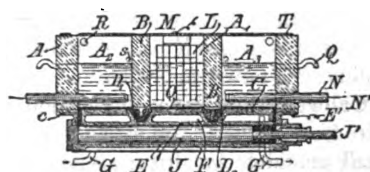


Fig. 77.



durch eine Metallplatte *E* geschlossen, unter welcher ein hohler Raum oder Wassermantel *F* vorgesehen ist, dem durch Rohre *G* G_1 Wasser oder ein anderes Kühlmittel zugeführt wird. Die elektrische Verbindung der Bodenplatte *E* ist mit E_1 bezeichnet. Durch die Scheidewand *B* geht eine Spindel *H*, welche unten mit radialen Schraubenblättern *I* und oben mit einer Antriebscheibe *K* ausgestattet ist. Die negativen Elektroden *L* sind zusammengespannt in der Kammer A_1 aufgehängt und an die Leitung *M* angeschlossen. Die positive Elektrode *N* tritt in die Kammer A_2 hinein und ist an die Leitung N_1 angeschlossen, die sich in zwei Arme N_2 N_3 theilt. Die Scheidewand *B* ist bei B_1 mit einem Metallschuh versehen, der indessen den Boden der Zelle nicht berührt. Mit *O* ist die Schicht Quecksilber oder anderes flüssiges Metall oder eine ebensolche Legirung bezeichnet. Die Abtheilung A_1 ist mit einem mit Abschlussorgan *P* ausgestatteten Auslass versehen, während der Auslass für die Flüssigkeit aus der Abtheilung A_2 mit *Q*, der für Gas mit *R* und der Einlass für die Flüssigkeit nach A_2 mit *S* bezeichnet ist. Beide Kammern oder Abtheilungen sind durch Glas- oder andere Platten *T* abgedeckt. — Nach Fig. 78 und 79 erhält die Zelle *A* zwei undurchlässige Scheidewände *B*, so dass drei Kammern A_1 A_2 A_3 gebildet werden, die am Boden

miteinander communicirен, der durch den mit Kanälen D_1 D_2 versehenen Metallkörper *C* geschlossen wird. In dem Metallboden *E* sind drei Cylinder angeordnet, die durch Kolbenstangen I_1 in geeigneter Weise bewegte Kolben *I* aufnehmen. Hierdurch wird das Quecksilber wechselweise derart in die Cylinder eingezogen und aus ihnen herausgedrückt,

Fig. 78.

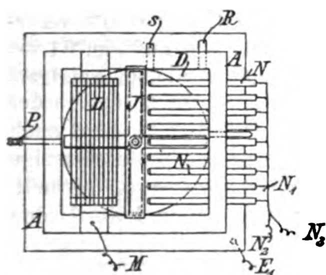
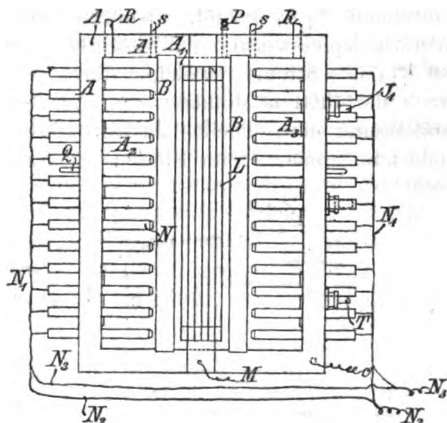


Fig. 79.



dass abwechselnd eine Circulation des Quecksilbers von der Zelle A_2 nach A_1 und von A_1 nach A_3 oder von A_3 nach A_1 und von A_1 nach A_2 veranlasst wird. An die Bodenplatte *C* ist die Leitung E_1 angeschlossen, und es ist zur Kühlung ein Wassermantel *F* vorgesehen, der durch die Rohre *G* G_1 gespeist und entleert wird. Die negativen Platten *L* sind miteinander verspannt, hängen in der Kammer A_1 und sind an die Leitung *M* angeschlossen, während die positiven Elektroden *N* in die Kammern A_2 A_3 treten und mit der bei N_2 N_3 verzweigten Leitung N_1 verbunden sind. Die Scheidewände *B* haben längs der Unterkante Metallschuhe B_1 B_2, welche in den Kanälen D_1 D_2 in Quecksilber eintauchen, dessen Spiegel mit *O* bezeichnet ist. Der Auslass aus der Abtheilung A_1 ist bei *P* mit Abschlussorgan versehen und der Auslass für die Flüssigkeit aus A_2 und A_3 ist wiederum mit *Q*, derjenige für Gas mit *R* und der Flüssigkeitseinlass mit *S* bezeichnet. Auch hier sind die Kammern durch Glas- oder andere geeignete Platten *T* abgedeckt. — Nachdem die Zelle mit Quecksilber bis zum Stand *O* (Fig. 76 und 77) beschickt worden, bewirkt diese Quecksilberschicht zusammen mit der Scheidewand *B* und dem Metallschuh B_1, der durch das Quecksilber unmittelbar amalgamirt wird, eine vollständige Trennung der aufzunehmenden Lösungen. Die Abtheilung A_1 wird mit Wasser oder einer verdünnten Lösung von Hydroxyd und A_2 mit einer gesättigten Kochsalzlösung gefüllt. Alsdann wird das Rührwerk *I* langsam in Drehung versetzt und durch die Rohre *G* und G_1 Wasser durch den Mantel *F* treten ge-

lassen. Um nun Natrium in dem Quecksilber zu belassen, ist der Stromkreis dadurch zu schliessen, dass N_1 und E_1 (Fig. 76 und 78) an die entsprechenden Dynamoklemmen etwa eine Stunde lang angeschlossen werden, worauf diese Verbindung zu unterbrechen und der Strom von N_1 nach M etwa 9 Stunden lang treten zu lassen ist. Nach der zweiten Methode, wonach zwei Dynamos X zur Verwendung kommen, wird, wie aus Fig. 80 ersichtlich, der erforderliche Zusatzstromkreis durch die Leitungen $N_1 E_1$ gebildet, während der Hauptstrom durch $N_2 M$ geht. Wenn beispielsweise die Wirksamkeit der ersten Zelle 90 Proc. ist, dann ist $^1/_{10}$ des Stromes, welcher durch N geht, durch E_1 zurückzuführen. Nach der dritten Methode wird der beabsichtigte Erfolg durch Kurzschliessung eines Theiles des Stromkreises erzielt, wie aus Fig. 81 ersichtlich, wonach beim Sinken des Natriumantheiles in dem Amalgam

Fig. 80.

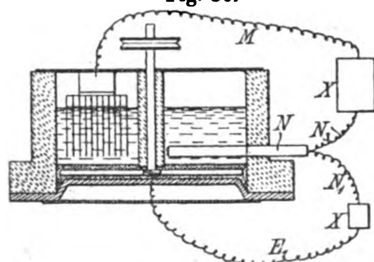
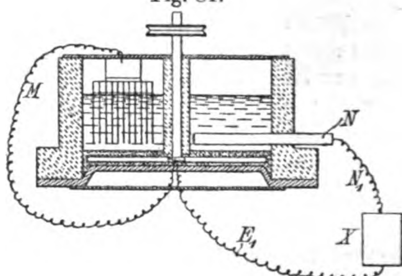


Fig. 81.

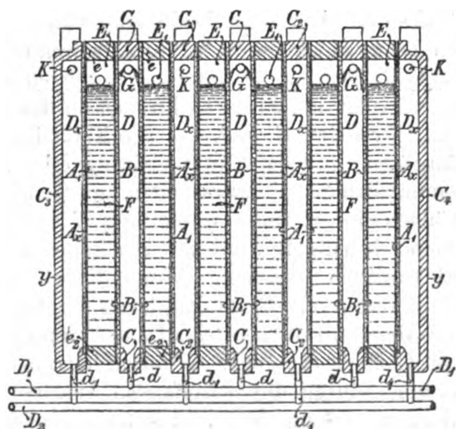


erheblich unter 0,2 Proc. der Widerstand für den Durchtritt des Stromes durch die zweite (oder Aetznatron-) Zelle wächst und der überschüssige Strom durch die Leitung E_1 zurücktritt. — Nach Beschickung und Anlassen des Apparates bei Einrichtung der Stromkreise nach einer der genannten Methoden wird Chlor in der Abtheilung A_2 abgegeben und entweicht durch die Oeffnung R in einen geeigneten Sammler. Die Lösung, welche durch zeitweises Zusetzen von Salz gesättigt erhalten wird, kann abgezogen und durch eine frische, von Hypochloriten oder Calciumsulfat freie Lösung ersetzt werden; wenn sich diese Stoffe in der Chloridlösung in erheblicher Menge vorfinden, so stören sie die erfolgreiche Durchführung des Verfahrens. Beim Beginn des Verfahrens wird, da die schwache Aetznatronlösung in A_2 ein schlechter elektrischer Leiter ist, der Widerstand ein hoher sein; sobald diese Lösung indessen concentrirt wird, fällt der Widerstand erheblich. Bei dem continuirlichen Betriebe wird, nachdem die Lösung in A_1 eine gewisse Concentration erreicht hat, letztere dadurch erhalten, dass in die Abtheilung im Verhältniss der Bildung des Aetznatrons langsam Wasser eintreten gelassen wird, während bei P eine Aetznatronlösung von gleichmässiger Concentration abgezogen wird. Auf diese Weise wird ohne Veränderung des Flüssigkeitsspiegels in der Abtheilung ein ständiger Strom abfliessender Aetznatronlösung aufrecht erhalten. — Die Fig. 78 und 79 zeigen einen grösseren und

ökonomischer arbeitenden Apparat, dessen Arbeitsweise dieselbe ist; Vorzüge dieses Apparates sind die Doppelkammern für Chlornatriumlösung, die verhältnissmässig geringe erforderliche Menge Quecksilber und die zweckmässige Einrichtung zur Bewegung des Quecksilbers. Die dargestellten drei Abtheilungen haben dieselbe Grösse. Die Höhe der Quecksilberschicht beträgt etwa 3 mm. Es ist danach dasselbe Gewicht Quecksilber in jeder Abtheilung, und die vereinte Leistung der drei kleinen Kolbenpumpen *I* ist bei jedem Hube gleich dem von dem Quecksilber in jeder Abtheilung beanspruchten Raume. Wenn z. B. die Grösse einer Zelle für eine 3 mm tiefe Quecksilberlage 30 Th. Quecksilber oder 10 Th. für jede Abtheilung erfordert, so wird die vereinte Leistung der drei kleinen Pumpen für jeden Hub auf 10 Th. bemessen, und es werden thatsächlich 40 Th. Quecksilber benutzt. Bei jedem Hube der sich sehr langsam bewegenden Pumpen ändert das Quecksilber oder Amalgam vollständig seine Lage, und da die Pumpen sich während der Elektrolyse ständig bewegen, fliesst das Quecksilber continuirlich aus einer Anodenabtheilung in eine Kathodenabtheilung, und umgekehrt. — Die als Anoden benutzten Kohlen zerfallen langsam und können nach Erfordern nach innen bewegt werden; von Zeit zu Zeit sind neue Elektroden einzuziehen. Die erhaltene starke Aetznatronlösung wird abgedampft und erzeugt chemisch reines Aetznatron, ein Product, welches in fabrikatorischer Weise bisher nicht dargestellt worden ist. — Es kann natürlich bei dem Verfahren das Chlornatrium auch durch Chlorkalium ersetzt werden, in welchem Falle in der zweiten Zelle Kaliumhydrat erzeugt werden würde.

Apparat zur Elektrolyse von Salzlösungen. Nach J. Hargreaves und Th. Bird (D. R. P. Nr. 88 001) ist der besonders zur Zersetzung von Natriumnitrat und Jodkalium bestimmte Apparat durch Fig. 82 im senkrechten und durch Fig. 83 im wagerechten Schnitt nach *y*-*y* der Fig. 82 veranschaulicht, während Fig. 84 in etwas grösserem Maassstabe eine frei liegende Kohlenelektrode zeigt. Das Apparatengebäude ist zweckmässig aus einzelnen Theilen in folgender Reihenfolge zusammengesetzt. Eine Endwand C^3 schliesst in Gemeinschaft mit einer an ihr angeordneten freiliegenden Anode A^x eine Sammelkammer D^x ein; hierauf folgt ein Diaphragma A^1, dann ein Zellenrahmen $e\ e^1\ e^2\ e^3$ und ein Diaphragma B^1; die von

Fig. 82.



diesen beiden Diaphragmen und dem Zellenrahmen eingeschlossene Zelle ist mit dem Elektrolyten F gefüllt. Auf das Diaphragma folgt eine freiliegende Kathode B, daran anschliessend ein Kathodenkammerrahmen C und eine freiliegende Kathode B; von diesen beiden Kathoden und dem Kathodenkammerrahmen wird eine Kathodensammelkammer D gebildet. Nunmehr folgt ein Diaphragma B^1, ein Zellen-

Fig. 83.

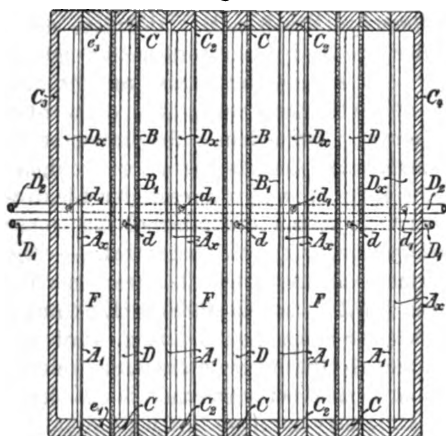
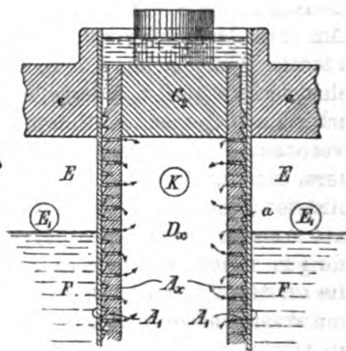


Fig. 84.

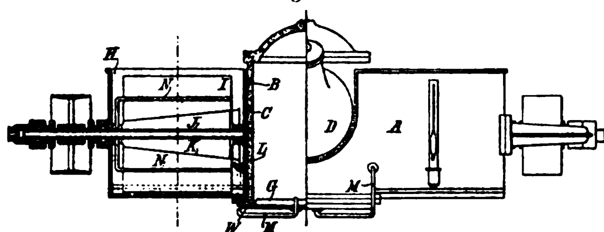


rahmen $e\,e^1\,e^2\,e^3$, ein Diaphragma A^1; die hierdurch gebildete Zelle enthält ebenso wie die erste Zelle den Elektrolyten. Hieran schliesst sich eine freiliegende Anode A^x, ein Anodenkammerrahmen C^2 und eine freiliegende Anode A^x; von diesen beiden Anoden und dem Anodenkammerrahmen wird eine Anodensammelkammer D^x umgrenzt. Nun kommt wieder ein Diaphragma A^1, ein Zellenrahmen $e\,e^1\,e^2\,e^3$ u. s. w. Der Apparat endigt mit einer freiliegenden Anode A^x und einer zweiten Endwand C^4, welche beide eine Sammelkammer einschliessen. Es ist zu bemerken, dass, sobald in dem mittleren Apparatentheil zwei freiliegende Anoden A^x mit zwei freiliegenden Kathoden B abwechseln, es unerheblich ist, ob die Elektroden an den Enden des Apparates Anoden A^x oder Kathoden B sind. — Die Kathodensammelkammern D sind durch Auslässe d mit der Hauptableitung D^1 verbunden. Die in den Anodensammelkammern entwickelten gasförmigen oder flüchtigen Producte können durch eine Gasableitung K weggeführt und in beliebiger Weise weiter behandelt werden. Die Zellen E sind mit Zuleitung E^1 für den Elektrolyten versehen. Wenn die abgespaltene Säure flüchtig ist, wie bei Nitraten oder Bromiden, ist es empfehlenswerth, Wärme anzuwenden, um die Säure in Gas- oder Dampfform auszutreiben. Flüssigkeit, welche von Condensation oder Filtration herrührt, wird aus der Anodensammelkammer durch die betreffenden Auslässe d^1 der entsprechenden Hauptableitung D^2 zugeführt. Die freiliegenden Elektroden können statt aus

Drahtgewebe auch aus durchbrochener Kohle gefertigt sein. Letztere ist vortheilhaft auf der an dem Diaphragma anliegenden Seite sägeförmig (*a*, Fig. 84) gestaltet. Um solche Kohlenplatten gegen die betreffenden Diaphragmen gut anliegend zu halten und hierbei nicht zu beschädigen, sind die entsprechenden Gehäusetheile mit passenden Nuthen oder Aussparungen versehen, in welche die Kohlenplatten, möglichst dicht an dem Diaphragma anliegend, eingelegt sind, so dass nur die Diaphragmen von den Rahmen festgeklemmt werden und dem vollen Druck der zum Zusammenhalten der Gehäusetheile bestimmten Bolzen ausgesetzt sind. Zwischen der gezahnten durchbrochenen Elektrode und dem Diaphragma lässt man Wasser fliessen, welches ununterbrochen oder zeitweise in den zwischen beiden befindlichen oberen Zwischenraum eingeführt wird. Der elektrische Strom bleibt dadurch unbehindert bez. sein Durchgang wird erleichtert und das an dieser Anodenfläche erzeugte Product wird abgewaschen. Das Wasser kann wie Fig. 84 in vergrössertem Maassstabe veranschaulicht, mit Hilfe eines kleinen, durch die Zellenrahmen *e* gebildeten Troges, der die Kohlenelektroden oben umgibt, zwischen der Kohlenelektrode A^a und dem Diaphragma A^1 zugeführt werden. In einigen Fällen wird dieser Trog entbehrlich, sobald nämlich der Dampf die an der Elektrode erforderliche Wassermenge liefert. Bei Anwendung von Wasser sickert dieses ganz allmählich und langsam abwärts. Da die gezahnten durchbrochenen Kohlenelektroden zerbrechlicher Natur sind, so können sie nämlich mit dem Diaphragma nicht so fest zusammengepresst sein, dass auch die sägezahnähnlichen Kämme *a* der Elektroden mit mathematischer Genauigkeit sich gas-, luft- und wasserdicht an das Diaphragma A^1 anlegen. Es wird dem Wasser immer noch Gelegenheit bleiben, wenn auch nur sehr langsam, was jedoch hinreichend ist, herabzusickern.

Elektrolytischer Zersetzungsapparat von A. Sindig-Larsen (D. R. P. Nr. 89254). Der als Verbesserung des früheren (J. 1895, 338) angegebene Apparat wird gebildet aus einem länglichen Metallgefässe *A* (Fig. 85 bis 87), welches durch Querwände *B* in drei Abtheilungen getheilt ist, die jedoch durch die kleinen Spalten *W* mit ein-

Fig. 85.



ander in Verbindung stehen. Innerhalb des mittleren Raumes befindet sich die elektrolytische Zelle *C*, welche aus nichtleitendem Material besteht

und unten offen ist. Die Zelle besitzt eine Nische *D*, in welche das zu behandelnde Salz (z. B. Kochsalz) eingebracht wird, so dass die Lösung sich stets concentrirt erhalten kann. Durch den Rohransatz *E* kann das an den Elektroden entwickelte Gas abgesaugt werden. Die Anoden *F*

Fig. 86.

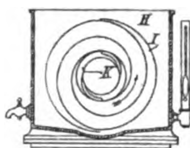
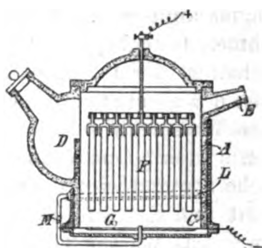


Fig. 87.



hängen frei; das die Kathode bildende Quecksilber befindet sich am Boden des mittleren Raumes und wird daselbst von dem Blech *G* in Form einer sehr dünnen Schicht gehalten; es füllt auch die Spalten *W* aus und tritt durch diese in die Waschräume *H* ein, deren Boden jedoch derart gestaltet ist, dass das Quecksiber bez. Amalgam sich wesentlich nur in der Mitte sammeln wird. In den Waschräumen *H* ist eine aus Blech mit amalgamirter Oberfläche hergestellte Trommel *I* auf einer hohen Welle *J* gelagert. Diese Trommel besteht aus zwei spiralförmig gebogenen Blechen, die in eine centrale, kegelförmige Trommel *K* zusammenlaufen. Wenn die Welle in Richtung des Pfeiles sich dreht, wird das am Boden der Zersetzungszelle befindliche Amalgam an der amalgamirten Oberfläche der Trommel haften, durch die Bewegung der letzteren durch die Zersetzungsflüssigkeit geführt werden und sein Alkalimetall an die Flüssigkeit abgeben, während das Quecksilber wegen der Form der Trommel allmählich gehoben und in die kegelförmige Trommel befördert werden wird. Das weitere Ende der letzteren ragt ausserhalb der übrigen Trommel etwas heraus gegen die Scheidewand *B*, an welcher eine etwas geneigte Rinne *L* ausgegossen ist. An diese schliesst sich das Rohr *M*, das in der Mitte des Bodens der elektrolytischen Zelle einmündet. Das von der Trommel an die Rinne *L* abgegebene Quecksilber fliesst also durch das Rohr *M* in die Zelle *C* zurück. Die Waschflüssigkeit wird durch die hohle Welle eingeführt. An diese schliessen sich die gelochten Vertheilungsröhren *N*, die sich axial zwischen den Spiralwänden der Trommel erstrecken, so dass neue, ungebrauchte Flüssigkeit von innen nach aussen bewegt wird.

Zur Elektrolyse von Metallsalzen, deren elektro-positiver Bestandtheil mit Quecksilber Amalgam bildet, soll nach C. Kellner (D. R. P. Nr. 86567) das Quecksilber mit dem gebildeten Amalgam aus der Zersetzungszelle entfernt und in von letzterer getrennte Zellen gefördert werden, welche mit je einer besonderen Elektrode versehen sind

und durch Serienschaltung unter sich auf ein vom Zersetzungsstrom unabhängiges Potential gebracht werden können. — Die Zersetzungszellen *a* (Fig. 88 bis 90), in welchen das Metallsalz durch den Strom gespalten wird, sind von den Bildungszellen $b\,b_1 \ldots$, d. h. jenen Räumen, in welchen das als Kathode verwendete Quecksilber das amalgamirte Metall (z. B. Natrium oder Kalium) abgeben soll, vollständig getrennt. Um eine elektrische Verbindung zwischen Zersetzungs- und Bildungszelle hintan-

Fig. 88.

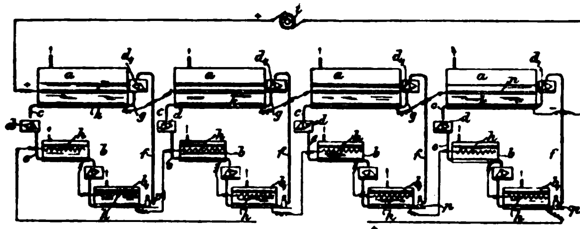




Fig. 89.



Fig. 90.

zuhalten, darf das übergeführte Quecksilber nicht zusammenhängen, was beispielsweise dadurch erreicht werden kann, dass das aus der Zersetzungszelle *a* durch Rohr *c* ausfliessende Quecksilber, welches in dieser Zelle die Kathode *k* gebildet hat, in einen getheilten Kipptrog *d* fliesst, um durch abwechselnde Entleerung der einen oder anderen Trogabtheilung in das Zuflussrohr *e* der Bildungszelle *b* übergeführt zu werden. Diese Bildungszelle steht mit der zweiten Zelle b_1, gegebenenfalls diese mit einer dritten u. s. w. auf gleiche Art in Verbindung, während aus der letzten Bildungszelle das Quecksilber in die zugehörige Zersetzungszelle *a* zurückgeführt wird, wozu die Rohre *f* und *g* und eine eingeschaltete Pumpe *p*, sowie ein Kipptrog d_1 dienen. — Sämmtliche Zersetzungszellen *a* bez. deren Kathoden *k* und Anoden *n* können parallel oder hinter einander geschaltet sein; die Bildungszellen $b\,b_1$ der einzelnen Zersetzungszellen sind dagegen in der Weise hinter einander geschaltet, dass dem durch das Quecksilber mitgeführten Amalgam in jeder dieser Zellen eine besondere Elektrode *h* entgegengestellt ist, wobei das Amalgam der ersten Zelle *b* mit der Elektrode der zweiten Zelle b_1 und das Amalgam dieser Zelle mit der Elektrode *h* der nächsten Zelle verbunden ist u. s w. — Von einer eigens zu diesem Zwecke mit niederer Spannung arbeitenden, von der Hauptdynamo *i* unabhängigen Stromquelle *l* wird nun durch alle hinter einander geschalteten Bildungszellen $b\,b_1$, $b\,b_1 \ldots$ ein Strom gesendet, welcher die Wasserzersetzung beschleunigt und in Folge dessen das Quecksilber von dem Metall befreit. Die Bildungszellen können jedoch auch zufolge des in ihnen durch die Wechselwirkung der Elek-

troden *h* und des Amalgams erzeugten Stromes als Stromquelle zur Leistung äusserer Art benutzt werden, in welchem Falle natürlich die Dynamo *l* entfällt und bez. andere Zersetzungszellen eingeschaltet werden können.

Darstellung der Erdalkalichlorate durch Elektrolyse. Nach Elektricitäts-Actiengesellschaft vorm. Schuckert & Cp. (D.R.P. Nr. 89 844) lässt sich ein dem Pat. 83 536 (J. 1895, 354) entsprechendes Verfahren anwenden zur Darstellung der Chlorate der alkalischen Erden, indem Lösungen der Chloride der alkalischen Erden von analoger Concentration und Temperatur unter Beibehaltung derselben Stromdichten und Verwendung desselben Elektrodenmaterials ohne Anwendung von Diaphragmen der Einwirkung des Stromes bei höherer Temperatur unterworfen werden, wobei ein Zusatz der betreffenden Carbonate der alkalischen Erden (am besten frisch gefällter) oder eines Gemisches der betreffenden Carbonate mit den betreffenden Hydraten der alkalischen Erden gegeben wird, welcher Zusatz durch mechanisches Aufrühren der Lauge, durch Einblasen von Luft, Kohlensäure u. a. suspendirt bleibt. Die wirksamen Carbonate können auch durch die durch Blasen zugeführte Kohlensäure erzeugt werden, wenn man anfänglich nur die Erdalkalihydrate beimischt. Wie bei dem obigen Verfahren verhindert genannter Zusatz die Entwickelung von freiem Chlor, beschränkt die Hypochloridbildung auf ein Minimum und erhöht so die Ausbeute an Chlorat. — Zur Ausführung des Verfahrens elektrolysirt man eine heisse, annähernd concentrirte Lösung des Erdalkalichlorids (zur Darstellung des Baryumchlorats z. B. eine 30- bis 40proc. Lösung), in welcher 1 bis 5 Proc. Erdalkalicarbonat oder ein Gemisch von Carbonat mit Hydrat durch Rühren oder durch Einblasen von Luft suspendirt erhalten wird, in einem Gefäss aus Blei, Thon oder dgl. mit Stromdichten von 500 bis 1500 Ampères auf 1 qm. Die elektrolysirte Lauge wird abgezogen und so weit eingedampft, dass sich beim Krystallisiren der grösste Theil des Baryumchlorids ausscheidet. Dieses geringe Mengen von Aetzbaryt und Spuren von Baryumchlorat enthaltende Salz wird mit dem unlöslichen Baryumcarbonat wieder in den Betrieb zurückgeführt. Aus der Mutterlauge werden durch weitere fractionirte Krystallisation Chlorat und Chlorid gewonnen und das letztere ebenfalls dem Betrieb wieder zugeführt.

Bei Darstellung von Alkalichlorat durch Elektrolyse einer Alkalichloridlösung ohne Diaphragma empfiehlt C. Kellner (D. R. P. Nr. 90 060) Zusatz von Calcium- oder Magnesiumhydrat. Zur Herstellung von Kaliumchlorat z. B. dient eine kalt gesättigte Lösung von Chlorkalium, welcher soviel Calciumhydrat (ungefähr 3 Proc.) zugesetzt wird, dass ein grosser Theil von ihm ungelöst bleibt, wobei das zugesetzte Calciumhydrat während der ganzen Dauer der Elektrolyse durch Bewegung in dem Elektrolyt suspendirt erhalten wird. — Bei der Elektrolyse dieser Lösung wird nur Chlorkalium zersetzt, indem der verschwindend kleine Antheil in Lösung gegangenen Calciumhydrats nicht in Betracht

kommt. Das an der Anode in Freiheit gesetzte Chlor findet jedoch stets die zu seiner Bindung erforderliche Menge von Calciumhydrat vor, während das so verbrauchte Calciumhydrat sich durch neuerliche Auflösung einer geringen Menge der suspendirten Theilchen ersetzt. Die gebildeten Calcium-Chlorverbindungen setzen sich theilweise mit dem Chlorkalium in bekannter Weise in die entsprechenden Kalium-Chlorverbindungen bez. in Kaliumchlorat und in Chlorcalcium um, theilweise werden sie durch das an der Kathode gebildete Kaliumhydrat in die entsprechende Kalium-Chlorverbindung unter gleichzeitiger Rückbildung von Caliumhydrat umgesetzt. Das zufolge der ersterwähnten Wechselversetzung erstandene Chlorcalium nimmt nun an der Stromzersetzung Theil und liefert dabei an der Anode Chlor, an der Kathode Calcium, das sich mit Wasser sofort zu Calciumhydrat verbindet, welches wieder in den Process eintritt. Die Rolle des Calciumhydrats besteht somit in der Uebertragung von Sauerstoff an das Chlorkalium, ohne selbst an der Elektrolyse theilzunehmen. Seine Verwendung lässt daher Stromverluste, wie sie bei Anwendung eines wasserlöslichen Alkalihydrats infolge der mit einherlaufenden Wasserzersetzung stets eintreten, vermeiden. — Bei der Herstellung von Hypochloriten durch Elektrolyse ist der Zusatz einer Erdalkalibase zu der zu elektrolysirenden Alkalichloridlösung allerdings bereits bekannt, wurde aber da nur zum Zwecke der Gewinnung concentrirter Bleichflüssigkeit in Vorschlag gebracht, indem das einmal gebildete Calciumhypochlorit an der Stromleitung bez. Stromzersetzung in geringerem Maasse theilnimmt, als das als Elektrolyt angewendete Alkalichlorid bez. als das elektrolytisch gebildete Alkalihypochlorit.

Elektrolyse von Chloriden. G. Lunge (Z. angew. 1896, 517) widerlegt Behauptungen von Andreoli (Eng. Min. 1896, 568), welcher die Einführung der Elektrolyse Engländern zuschreiben will. Dagegen ist chlorsaures Kali zuerst in Villers-sur-Hermes (Z. angew. 1889, 701), dann in Vallerbes elektrolytisch dargestellt, Alkalien und Chlor aber zuerst in Deutschland.

Ein im J. 1884 C. Hoepfner in Berlin ertheiltes Patent Nr. 30222 gab die Veranlassung zur Vereinigung dreier deutscher chemischer Fabriken, Mathes & Weber in Duisburg, Kunheim & Co. in Berlin und Chemische Fabrik Griesheim in Frankfurt a. M., sowie zweier befreundeter Firmen, die sich für Elektrolyse interessirten, zu dem Zwecke der Ausführung gemeinschaftlicher Versuche über die Herstellung von Aetzkali und Chlor aus Alkalichloriden durch Elektrolyse. Die Versuchsergebnisse sollten ausgetauscht werden; falls brauchbare Resultate erzielt würden, war die gemeinschaftliche Ausbeute derselben durch ein eigenes Unternehmen in Aussicht genommen. Die ersten Versuche wurden hauptsächlich von Dr. Fabian, Associé der Firma Mathes & Weber, gemacht, der aber schon 1885 starb, worauf die Chemische Fabrik Griesheim die Versuche für gemeinschaftliche Rechnung aufnahm. Das ursprünglich den Anstoss liefernde Patent wurde bald bei Seite gelassen und ein eigenes Verfahren für die Zersetzung von Chlornatrinm und Chlorkalium ausgebildet, welches am Schlusse des J. 1888 so weit gefördert war, dass man den Beschluss fassen konnte, auf Grundlage der bisherigen Versuche eine Fabrik von 200 Pf. zu errichten, welche in Griesheim, neben der bestehenden chemischen Fabrik, aber getrennt von derselben zu liegen kam. Diese Fabrik kam im J. 1890

in Betrieb und hat seit dieser Zeit ununterbrochen gearbeitet. 1892 wurde dieselbe verdoppelt. Lunge hat sie am 27. Sept. 1892 besucht und sich davon überzeugen können, dass diese Fabrik in vorzüglichster Weise eingerichtet war, in ganz regelmässigem Betriebe stand, ohne irgend welche Behinderung durch die bei elektrolytischen Anlagen so oft vorkommenden Schwierigkeiten mit Diaphragmen, Elektroden u. s. w., und dass sie ein ökonomisch ausgezeichnetes Ergebniss lieferte. Es war die selbstverständliche Folge, dass man nun an ein Unternehmen in grösserem Stile ging. Den genannten Firmen war inzwischen noch als weiterer Theilnehmer seit 1888 der Director der Griesheimer Fabrik, J. Stroof, beigetreten, der die Seele des Unternehmens war, das seit 1892 die Firma „Chemische Fabrik Elektron, A.-G." in Frankfurt a. M. führte. Da es natürlich bei elektrolytischen Anlagen in erster Linie auf billige Kraft ankommt und in Deutschland bekanntlich grössere Wasserkräfte nicht zu haben sind, so wählte man in der Provinz Sachsen bei Bitterfeld einen Ort, wo eine geringwerthige, aber äusserst billig zu gewinnende Braunkohle die Erzeugung von Kraft zu geringerem Preise als an den meisten Orten Europas gestattet. Hier wurde 1893 mit dem Bau einer grossen Fabrik begonnen, welche im August 1894 den Betrieb eröffnete und schon 1895 verdoppelt wurde. Gleichzeitig begann auch die Erweiterung der Griesheimer Fabrik, welche nunmehr auch beendet ist. Ausserdem sind zwei andere Fabriken in Deutschland und zwei im Auslande im Bau begriffen, welche das Verfahren von der Actiengesellschaft „Elektron" erworben haben. Die Fabrikate werden in Folge einer Uebereinkunft durch die Chemische Fabrik Griesheim in Frankfurt a. M. auf den Markt gebracht; sie erfreuen sich überall einer wohlwollenden Aufnahme und grosser Nachfrage [1]).

Kaliumchloratherstellung an den Niagarafällen. Nach O. E. Dunlap (Electritian 37, 661) liefern die Chemical Construction Comp. bereits 1 t Kaliumchlorat täglich. Sie erhalten von den Niagarafällen 4000 Pf., welche zur Herstellung von Chloraten, Chloroform und Jodoform dienen sollen.

Elektrolytisch hergestellter Chlorkalk enthält nach C. Häussermann (Z. angew. 1896, 239, 248) Kaliumcarbonat, welches aber völlig unschädlich ist.

Wirkungsgrad elektrolytischer Apparate besprach F. Hurter (J. Chemical 1896); einer Uebersetzung (Z. Elektr. 1896, 535) seien folgende Angaben entnommen:

Die in einer elektrischen Zelle verbrauchte Arbeit ist bekanntlich abhängig von der Gesammteinrichtung des Apparates und der Polarisation. Gesetzt, man hätte es mit einer Zelle zu thun, innerhalb welcher V Volt erforderlich wären, eine Stromstärke von A Ampère aufrecht zu erhalten, und dass man die Polarisation innerhalb derselben mit e, den Widerstand mit R bezeichnete, so wären nach Ohm's Gesetze

$$A = \frac{V - e}{R},$$

und der Watt-Verbrauch

$$A . V = A^2 . R + A . e.$$

1) Elektrolytische Alkaliindustrie in England. Die Electrochemical Comp. in St. Helens hat den Betrieb begonnen. Es wird behauptet, dass die elektrochemischen Fabriken einen besseren Chlorkalk und ein reineres und besseres Aetznatron zu liefern im Stande seien als die chemischen Fabriken. Ausserdem sollen sich die Herstellungskosten 50 Proc. geringer stellen als nach dem alten Verfahren. (Z. Elektr. 2, 419; 3, 93.)

Wenn aber nur der Bruchtheil a der Stromstärke nutzbare chemische Energie liefert, dann ist der Watt-Verbrauch auf jedes elektrochemische Aequivalent umgesetzten Stoffes $\frac{AV}{a} = \frac{AR + e}{a}$.

Das Reciproke des letzteren Werthes, $\frac{a}{AR + e}$ mag als Effect oder Wirkungsgrad der Zelle oder des Verfahrens bezeichnet werden, indem man damit den für 1 Watt erhältlichen chemischen Umsatz ausdrückt.

Der Wirkungsgrad der Zelle hängt also ab von der Stromleistung a, von dem Widerstande R, der elektromotorischen Gegenkraft der Polarisation e, und der gesammten, durch die Zelle geschickten Stromstärke A. Mit der Gleichung

$$\frac{a . e}{A . R + e} = \frac{ae}{V}$$

drückt man also den innerhalb der Zelle nutzbar gemachten Energietheil aus. Die Erzeugung der Strommenge a erfordert theoretisch ae Watt, während die ganze Zelle dazu 1 Ampère und (AR + e) Volt, also (AR + e) Watt verlangt.

Diese Formeln sollen nur zeigen, dass die einfache Angabe der Ausbeute für 1 Pferdekraft kein genügendes Kriterion für eine elektrische Zelle bilden kann.

Nimmt man z. B. an, es lägen zwei elektrolytische Zellen zur Beurtheilung vor, deren elektromotorische Gegenkraft etwa 2,3 Volt betrüge, und deren eine einen inneren Widerstand von 0,001 Ohm, deren andere einen Widerstand von 0,05 Ohm besässe. Trotz dieser Verschiedenheit ist es denkbar mit einem Kilowatt dieselbe Stoffmenge zu erzeugen, wenn man die Stromstärke in jeder einzelnen Zelle nur so wählt, dass das Product A.R gleich ist, d. h. man muss in der schlecht construirten Zelle, die einen hohen Widerstand besitzt, ein Fünftel der Stromstärke aufrecht erhalten, welche man der besser construirten Zelle von geringem inneren Widerstande zuführen kann.

Man sieht hieraus, wie wichtig es für die Beurtheilung eines elektrolytischen Apparates und des darin auszuführenden Vorganges ist, die drei Factoren zu kennen: Wirkungsgrad des Stromes, elektromotorische Kraft der Polarisation und Widerstand der gesammten Zelle. Leider ist es nicht leicht, alle diese Punkte durch Rechnung festzustellen, um so die Bedeutung eines Verfahrens im Voraus zu bestimmen. Man muss daher den Versuch entscheiden lassen.

Was den Wirkungsgrad (a) des Stromes betrifft, so gibt es augenblicklich keinen andern Weg der Ermittelung desselben, als durch Messung der aufgewandten Stromstärke und Wägung des erhaltenen Productes. Wenn man die Producte der Elektrolyse so schnell, wie sie sich bilden, aus dem Bereiche dieses Vorganges entfernen könnte, so würde der Wirkungsgrad des Stromes immer so nahe bei 1 liegen, dass man von der Einheit der Stromstärke immer ein volles Aequivalent gewünschten Stoffes erhalten würde. Aber dieses momentane Entfernen der sich abscheidenden Stoffe ist bis jetzt in vollkommener Weise noch nicht erreicht worden.

Den höchsten Wirkungsgrad der Stromstärke hat man in Castner's Apparate zu verzeichnen; man kommt hier auf 90 bis 95 Proc. Bekanntlich besorgt hier eine Quecksilberkathode die Entfernung des ausgeschiedenen Natriums aus den Elektrolysirzonen. Alle anderen Zellen besitzen einen geringeren Wirkungsgrad der Stromstärke; auch wird in keiner derselben eine dauernde Entfernung der geschiedenen Producte erreicht, wenn auch versucht worden ist, dem Ziele mit Hilfe von mehreren Diaphragmen näher zu kommen.

Eine Ursache des geringen Wirkungsgrades liegt in unerwünschten Ionenwanderungen, die, wie schon Hittorf (1853—1859) nachgewiesen hat, sich auch durch Benutzung von 4 oder 5 Diaphragmen nicht verhindern lassen. Ausser dem einen, schon erwähnten Mittel, die Producte der Elektrolyse sofort zu entfernen, gibt es eben keinen Ausweg.

Die andere Ursache dieses Uebelstandes ist in der elektromotorischen Kraft der Polarisation zu suchen. Es ist wohl allgemein anerkannt, dass diese nicht

genau aus den thermochemischen Daten der in Betracht kommenden chemischen Reactionen berechnet werden kann, da die chemische Energie nicht immer ganz in elektrische Energie überzugehen braucht. Elektromotorische Kraft der Polarisation kann aber doch annähernd als Minimum aus den thermochemischen Daten erhalten werden; nur ist bezüglich der letzteren äusserste Sorgfalt zu empfehlen, denn selbst gut mit der Thermochemie vertraute Chemiker haben oft arge Missgriffe gethan.

Grobe Fehler kann man leicht vermeiden, wenn man nicht davon ausgeht, was in der Zelle vorgehen könnte, sondern wie man mit den Producten der Elektrolyse verfahren müsste, um die Rohstoffe zurückzubilden, wie folgendes Beispiel zeigt.

Es sei die elektromotorische Kraft der Polarisation während der Elektrolyse einer Kochsalzlösung zu berechnen, wenn deren Producte aus Chlor, Wasserstoff und Natriumhydroxyd bestehen.

Man nimmt dann an, dass sich Chlor mit Salzsäure vereinige, dass die gebildete Salzsäure von Wasser absorbirt werden würde und innerhalb der Lösung das Natriumhydroxyd neutralisire, also

H, Cl	+ 22,00 Cal.
HCl, aq	+ 17,32 „
NaOH, HCl, aq . . .	+ 13,74 „
Im Ganzen	+ 53,06 Cal.

Multiplicirt man diesen Werth mit der annähernd Constanten 0,04, so erhält man 2,12 Volt als Minimum der elektromotorischen Kraft der Polarisation.

Liegt eine Quecksilberkathode bei der Elektrolyse vor, so sind die ersten Producte Chlor und Natriumamalgam, deren Wiedervereinigung zu folgenden Resultaten führen würde,

NaHg = Hg + Na .	— 21,600 Cal.
Na, Cl = NaCl . .	+ 97,690 „
NaCl, aq	— 1,18 „
Im Ganzen	+ 74,91 Cal.

74,91 . 0,04 gibt 2,99 Volt.

Diese Rechnungen ergaben aber keine absolut zuverlässigen Resultate und ist es daher richtiger, die elektromotorische Kraft der Polarisation zu messen. — Für den Grossbetrieb sind folgende Methoden verwendbar:

1. Entweder schickt man den normalen Strom durch die zu untersuchende Zelle, und sobald diese in gewohnter Weise arbeitet, unterbricht man die Stromzuleitung und misst sofort die auftretende elektromotorische Gegenkraft mit einem Voltmeter. — Auf diesem Wege findet man den Werth e in der Regel zu niedrig. Die elektromotorische Kraft einer Castner-Zelle, so gemessen, ergab sich zu 3,15 Volt.

2. Oder man schickt durch die Zelle nacheinander Ströme von ganz verschiedener Stärke und bestimmt die Potentialunterschiede an den Hauptelektroden. Es seien A_1 und A_2 die verschiedenen Stromstärken in Ampère, V_1 und V_2 die entsprechenden Potentialdifferenzen, dann ist

$$e = \frac{V_1 . A_2 - V_2 . A_1}{A_2 - A_1}.$$

Wenn möglich, sollten drei Beobachtungen gemacht werden, unter denen eine bei einer unter der normalen liegenden Stromstärke, und eine bei einer oberhalb der normalen liegenden Stromstärke ausgeführt worden ist. Die elektromotorische Kraft wird nicht als constant, sondern mit der Stromstärke wachsend befunden werden. Nach dieser letzten Methode findet man den Widerstand

$$R = \frac{V_2 - V_1}{A_2 - A_1}.$$

Der Widerstand einer Zelle lässt sich annähernd genau berechnen, wenn die Constructionseinzelheiten und das Leitungsvermögen aller Materialien mit Sicherheit bestimmt sind. Die letzte Bedingung ist allerdings nicht immer gegeben. Andererseits ist es selbst bei bekanntem Widerstande der Materialien der Form des Apparates wegen meist schwierig, den wirklichen Widerstand zu berechnen. Für eine Annäherungsberechnung des Widerstandes der Elektroden verfährt man so, dass man den Widerstand von der Verbindungsstelle der Elektroden bis zu deren entgegengesetztem Ende feststellt und um $^1/_3$ dieses Widerstandes als wirklichen Widerstand der Elektrode annimmt. Der Widerstand der zu elektrolysirenden Lösung wird aus der Entfernung und der Oberfläche der Elektroden und dem bekannten spec. Widerstande des Elektrolyten gefunden. Haben die Elektroden ungleiche Grösse, so wird die Rechnung schwierig.

Die Berechnung des Widerstandes von Diaphragmen ist so gut wie unmöglich, da die Structur derselben nicht gleichmässig genug erhalten werden kann, um für ein bestimmtes Material einen bestimmten spec. Widerstand zu ermitteln.

Der Widerstand einer Zelle hängt hauptsächlich von dem Widerstande des Elektrolyten und des Diaphragmas ab. Der Widerstand von Metalltheilen kann vernachlässigt werden.

Man sollte also die Elektroden möglichst nahe zusammenlegen. Castner hat dies in seiner Zelle durchgeführt, so dass der Gesammtwiderstand derselben nur 0,0015 Ohm beträgt.

Da die Widerstände von Flüssigkeiten bei Temperaturzunahme der letzteren abnehmen, so hängt der Erfolg der Arbeit in hohem Maasse auch von der Temperatur ab. Eine concentrirte Chlorkaliumlösung leitet bei 80° und bei gleichbleibender elektromotorischer Kraft doppelt so viel Strom wie bei 20°.

Zur Bestimmung der Leitfähigkeit des Elektrolyten wurde Kohlrausch's Methode als beste und leicht ausführbare benutzt. Auch der Widerstand der Diaphragmen wird mit Hilfe derselben festgestellt. Es wurden auf diesem Wege für nahezu gesättigte Lösungen der nachstehend bezeichneten Substanzen folgende Gleichungen für die Leitfähigkeit C bei der absoluten Temperatur T ermittelt:

KCl — C = 0,04263 T — 9,924 (3 Mol. im Liter)
NaCl — C = 0,055 T = 13,87 (5 „ „ „)
KHO — C = 0,0767 T = 18,308 (3 „ „ „)
NaOH — C = 0,093 T = 23,76 (5 „ „ „)

Diaphragmen scheinen sich den Flüssigkeiten insofern ähnlich zu verhalten, als auch ihre Leitfähigkeit mit der Temperatur zunimmt. Ein specielleres Gesetz über die Leitfähigkeit der Diaphragmen lässt sich nicht aufstellen. Die Vorherbestimmung des Widerstandes einer Zelle ist also keine einfache Aufgabe; und man wird immer sicherer gehen den Widerstand durch Messung festzustellen.

Kohlenanoden bilden einen beachtenswerthen Widerstand; es empfiehlt sich dieselben vorher elektrisch hoch zu erhitzen. Der Widerstand von Diaphragmen bildet in vielen Fällen den grössten Theil des Gesamtwiderstandes der Zelle. Man kann als Regel für Diaphragmenmaterial annehmen, dass je geringer der Widerstand desselben, desto weniger wirksam auch das Diaphragma ist, Diffusionen zu verhüten. Versuche mit grobem Sande haben gezeigt, dass der Widerstand des Diaphragmas thatsächlich der Widerstand der die Zwischenräume zwischen den Sandkörnern füllenden Flüssigkeit ist.

Elektrolyse von Alkalisalzen nach Hargreaves und Bird. Hargreaves (J. Chemical 1896) berichtet über die Ergebnisse eines 59tägigen Betriebes von 15 hintereinander geschalteten Zellen. Die Diaphragmenfläche der einzelnen Zelle betrug 0,5 qm. Auf 0,1 qm Diaphragmenfläche kam eine Stromstärke von 20 Amp. An elektro-

motorischer Kraft wurden zwischen 3 und 3,5 Volt verbraucht. (Z. Elektr. 1896, 539.) Zwei mit Flanschen versehene Platten pressten die Diaphragmen als Seitenwände gegen den Zellenrahmen, so dass ein einigermaassen wasserdichter Raum entstand, welcher zur Aufnahme von Anoden diente. Ausserhalb dieses Raumes war das Diaphragma durch ein starkes Kupferdrahtgewebe gestützt, welches auch als Kathode diente. Zwischen beiden Diaphragmen befand sich concentrirte Salzsoole; in die Kathodenräume wurden Dampf und Kohlensäure eingeleitet, um das an den Kupferdrahtkathoden entstehende Aetznatron abzuspülen und in Carbonat zu verwandeln. Die Alkalilösung fliesst ständig aus den Kathodenräumen ab. Den Kohlensäurebedarf liefern die Abgase einer Gaskraftmaschine. Die aus einer Oeffnung im Anodenraume mit dem Chlor austretende geschwächte Salzsäure wird in einer besonderen Kammer von Chlor befreit und fliesst dann wieder dem Soolebrunnen zu, um hier gesättigt zu werden. Das Chlor wird auf Chlorkalk verarbeitet. — Das Durchschnittsresultat der 59tägigen Arbeitszeit war folgendes:

Durchschnitts-Stromdichte auf 1 Quadratfuss (0,1 qm)	18,7 A.
Durchschnitts-E. M. K. für 1 Zelle	3,4 V.
Durchschnitts-Stromwirkungsgrad	80,3 Proc.
Auf 100 Vol. als Soda erhaltenes Natrium blieben Kochsalz unzersetzt	7,7 Vol.

Bei einiger Sorgfalt soll sich die Menge des in der entstandenen Soda enthaltenen Kochsalzes auf 3 und weniger Moleküle auf 100 Mol. Alkali reduciren lassen. Das wirksame Chlor im Chlorkalk betrug durchschnittlich 37,5 Proc., stieg aber in einigen Fällen auf 39 Proc. Das aus den Elektrolysirgefässen erhaltene Chlor enthielt 97,5 bis 98,5 Proc. Cl. — 2000 elektrische Pferdestärken können täglich 17 050 t Kochsalz zersetzen, um daraus 26 025 t 37proc. Chlorkalk und 15 075 t 58grädige Soda zu einem Preise von 52 Mk. die Tonne verpackt loco Fabrik zu liefern. Alle Unkosten sind dabei eingerechnet. Die Betriebsresultate haben noch folgende Angaben:

Chlor für 1 Ampèrestunde	1,31 g
Wirkungsgrad für 1 ind. Pf.	600 Watt
Wirkungsgrad der Stromstärke . . .	0,8
Cl in 1 k Chlorkalk	350 g
E. M. K.	3,4 Volt

$$\frac{350 \times 3{,}4}{1{,}31 \, . \, 600 \, . \, 0{,}8} = \frac{1100}{628{,}8} = 1{,}89 \text{ Pf.}$$

Auf 1 k Chlorkalk sind demnach höchstens 2 Stunden-Pferde erforderlich.

Alkali und Chlor. W. Borchers (Z. Elektr. 3, 114) stellt Berechnungen an, denen folgende Angaben entnommen sind:

Kochsalz für gewerbliche Zwecke .	100 k	1,60 Mk.
Aetznatron (90 Proc. NaHO) . .	100 k	14,50 „
also reines NaHO	100 k	16,00 „
Soda, calc.	100 k	10,00 „
Soda, kryst.	100 k	4 bis 6 „

Chlorkalium	100 k	14,00 Mk.
Aetzkali (75 bis 80 Proc.) . . .	100 k	41,50 „
also reines KHO	100 k	52,00 „
Potasche (90 Proc.)	100 k	35,00 „
also reines K_2CO_3	100 k	38,80 „
Chlorkalk	100 k	13,50 „

1. Verarbeitung von Chlornatrium.

Theoretische Daten	Bei Benutzung von Wasserkraft Mk.	Bei Benutzung von Dampfkraft Mk.
Bei 4 Volt E. M. K. für 1 Bad können theoretisch von 1 elektr. Pf. für 1 Jahr . . . . . . Werth	80,00	175 bis 400
verarbeitet werden: 3468 k Kochsalz	55,50	55,50
zur Absorption des Chlores: (etwa 3200 k Kalk)	48,00	48,00
	183,50	278,50 bis 503
Es können daraus erhalten werden entweder: 2376 k NaHO	380,16	—
und 2099 k Chlor, entsprechend 5247 k Chlorkalk	708,34	—
	1088,50	—
Werthsteigerung	905 bis 585 Mk.	
oder es können entstehen: 3144 k Soda	314,40	—
5247 k Chlorkalk	708,34	—
	1022,74	—
Werthsteigerung	839 bis 519 Mk.	
oder schliesslich: 8493 k Krystallsoda	339,72	—
5247 k Chlorkalk	708,34	—
	1048,00	—
Werthsteigerung	865 bis 545 Mk.	

Nach Castner und Kellner	Bei Benutzung von Wasserkraft Mk.	Bei Benutzung von Dampfkraft Mk.
E. M. K. = 4 Volt für 1 Bad; elektrochem. Wirkungsgrad 88 bis 90 Proc.		
1 elektr. Pf. für 1 Jahr . . . . Werth	80	175 bis 400
3051 k Kochsalz	48	48
2800 k Kalk	42	42
	170	265 bis 490
Man würde daraus erhalten: 2090 k NaHO	334	—
und 1847 k Chlor, entsprechend 4617 k Chlorkalk	633	—
	967	—
Werthsteigerung	797 bis 477 Mk.	

Nach diesem Verfahren will man zunächst nur Aetznatron herstellen.

Nach Hargreaves und Bird		Bei Benutzung von Wasserkraft Mk.	Dampfkraft Mk.
E. M. K. = 3,4 Volt für 1 Bad; elektrochemischer Wirkungsgrad 80 Proc.			
1 elektr. Pf. für 1 Jahr	Werth	80	175 bis 400
3264 k Salz		52	52
3000 k Kalk		45	45
		177	272 bis 497
entweder erfolgen:			
2236 k NaHO		357	—
1975 k Chlor, entsprechend 4937 k Chlorkalk		666	—
		1023	—
	Werthsteigerung	846 bis 526 Mk.	
oder (Hargreaves hält die Verarbeitung auf Soda für vortheilhafter):			
2959 k Soda		295	—
4937 k Chlorkalk		666	—
		961	—
	Werthsteigerung	784 bis 464 Mk.	
oder:			
8275 k Krystallsoda		331	—
4937 k Chlorkalk		666	—
		997	—
	Werthsteigerung	820 bis 500 Mk.	

Angaben der Electrochemical Company (Verfahren Richardson und Holland), sowie sämmtliche Geschäftsbücher dieser Gesellschaft machen nicht den Eindruck grosser Wahrscheinlichkeit.

2. Verarbeitung von Chlorkalium.

Theoretische Daten		Bei Benutzung von Wasserkraft Mk.	Dampfkraft Mk.
E. M. K. = 4 Volt für 1 Bad;			
1 elektr. Pf. für 1 Jahr	Werth	80	175 bis 400
4422 k Chlorkalium		619	619
3200 k Kalk		48	48
		747	842 bis 1067
entweder kann man daraus erhalten:			
3326 k KHO		1729	—
und 2099 k Chlor, entsprechend 5247 k Chlorkalk		708	—
		2437	—
	Werthsteigerung	1690 bis 1370 Mk.	
oder:			
4104 k K_2CO_3		1592	—
5247 k Chlorkalk		708	—
		2300	—
	Werthsteigerung	1553 bis 1233 Mk.	

Reinigen concentrirter Schwefelsäure durch Elektrolyse. Nach P. Askenasy (D. R. P. Nr. 86 977) soll man die zu reinigende concentrirte Schwefelsäure eine Zeit lang der Elektrolyse unterwerfen und die entstehenden Zersetzungsproducte auf die Säure einwirken lassen. Zersetzt man nämlich concentrirte Schwefelsäure mittels des elektrischen Stromes, so entsteht Ozon, fein vertheilter Schwefel und Schwefelwasserstoff. Das so entstandene Ozon soll zur directen Verbrennung der in der concentrirten Schwefelsäure enthaltenen organischen Stoffe und zur Zersetzung etwa vorhandener Salzsäure unter Wirkung von Chlor geeignet sein, ferner soll der frei gewordene, in sehr feiner Vertheilung abgeschiedene Schwefel im Verein mit dem Schwefelwasserstoff die etwa vorhandenen Stickstoffoxyde reduciren und der Schwefelwasserstoff die vorhandenen Metallsalze ausfällen, so dass die Zersetzungsproducte eines geringen Theils der Säure genügen, die Hauptmenge der Säure vollständig zu reinigen. — Man hat bereits vorgeschlagen, Schwefelsäure mittels Elektrolyse zu concentriren; dabei zersetzte man aber nur das in der Säure enthaltene Wasser oder verdampfte es durch die Wärmeentwickelung des elektrischen Stromes. Hatte bei einer solchen Behandlungsweise die Säure einen solchen Concentrationsgrad erreicht, bei welchem die oben angegebene Zersetzung hätte eintreten können, so unterbrach man den Process und war ersichtlich bemüht, die angegebene Zersetzung zu vermeiden; diese Zersetzung aber direct zur Reinigung der Säure zu benutzen, wie oben angegeben, war unbekannt. — Bei der Ausführung des neuen Verfahrens arbeitet man derartig, dass man die rohe, durch Metalle u. s. w. verunreinigte und durch organische oder andere Stoffe gefärbte Schwefelsäure bei Zimmertemperatur oder wenigstens nicht zu hoher Temperatur eine gewisse Zeit lang elektrolysirt. Die dabei verwendeten Elektroden bestehen vortheilhaft aus Blei und sind nicht durch Diaphragmen von einander getrennt. Während der Elektrolyse hält man die Flüssigkeit in Bewegung, beginnt jedoch mit der Bewegung erst, nachdem die Elektricität bereits eine Zeit lang auf die ruhende Flüssigkeit eingewirkt hat. Es wird vortheilhaft mit einer Stromdichte von 1 bis 2 Amp. auf 1 qdc gearbeitet, wobei eine Klemmerspannung von 6 Volts genügt. — Unter dem Einfluss des elektrischen Stromes entwickelt sich zunächst an der positiven Elektrode Ozon, der die färbenden organischen Stoffe nach einigen Stunden völlig verbrennt, so dass die Säure wasserhell wird. Gleichzeitig scheidet sich an der negativen Elektrode Schwefel in äusserst fein vertheilter Form aus, der sich als Wolke im Elektrolyten vertheilt und die etwa vorhandene Salpetersäure oder andere vorhandene Stickstoffoxyde vollständig reducirt, so dass nach Beendigung der Operation in der Flüssigkeit keine Salpetersäure mehr nachweisbar ist. Die etwa vorhandenen, in der Flüssigkeit gelösten Metalle werden dabei gleichzeitig als Sulfate ausgefällt. Etwa vorhandene Salzsäure wird grösstentheils durch das Ozon unter Entweichen von Chlor zersetzt; auch geht ein sehr geringer Theil als Chlorblei an die positive Elektrode. — Nach Beendigung der Elektro-

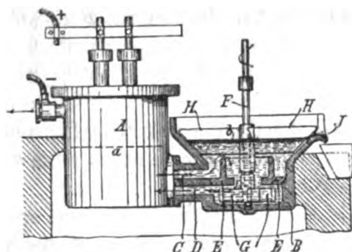
lyse kann die Säure in verschiedener Weise weiter verarbeitet werden. So kann man die Säure beispielsweise erhitzen, wobei der sich sonst erst nach langer Zeit absetzende schwefelhaltige Niederschlag zusammenschmilzt, und die Flüssigkeit dann abziehen, wenn man nicht die Elektrolyse schon bereits bei erhöhter Temperatur vorgenommen hat. Auch kann man die Flüssigkeit nach der Elektrolyse mit Wasser verdünnen, worauf sich der Schwefel leicht abscheidet und der noch vorhandene, jetzt zur directen Wirksamkeit gelangende Schwefelwasserstoff gewisse, etwa noch in Lösung befindliche Metalle niederschlägt. Auch kann man durch ein geeignetes Filter abfiltriren.

Das Verfahren zur Herstellung der Säurecharakter besitzenden Peroxyde von L. P. Hulin (D. R. P. Nr. 86 095) erstreckt sich auf alle Metalle, deren höhere Oxyde die Rolle einer Säure spielen, wie Zinn, Titan u. dgl.; unter diesen sind es besonders diejenigen, welche in diese Peroxydsäure nicht durch einfache Erhitzung des Metalles allein in Berührung mit Luft umgewandelt werden können, z. B. Blei, Antimon, Chrom und Mangan. Das Verfahren besteht darin, das zu peroxydirende Schwermetall mit einem Alkali- oder Alkalierdmetall zu legiren, die Legirung etwa auf dunkle Rothglut in Berührung mit Luftsauerstoff zu erwärmen; das Product dieser Oxydation ist eine Verbindung des Schwermetallperoxyds mit dem Alkali-, bezw. Alkalierdoxyd. Es ist rathsam, dieses Product von der nicht oxydirten Legirung zu trennen, damit Verlust an Peroxyd vermieden werde. — Zur gleichzeitigen Erzeugung von Bleiperoxyd und Natron wird z. B. zunächst eine Legirung von Blei mit Natrium gebildet. Um das Blei mit Natrium zu legiren, wird ein beliebiges bekanntes Verfahren benutzt, zweckmässig jedoch das elektrolytische Verfahren. Theoretisch muss die Legirung aus äquivalenten Mengen Blei und Natrium bestehen, doch empfiehlt sich eine Legirung, welche reicher an Blei als an Natrium ist. Die erhaltene Legirung wird in wasserfreies bleisaures Natrium übergeführt, indem sie in einem Eisentiegel, welcher den freien Zutritt der Luft gestattet, bei einer Temperatur von annähernder Rothglut zum Schmelzen gebracht wird. Die Legirung oxydirt sich lebhaft; der Sauerstoff der Luft verbindet sich gleichzeitig mit dem Natrium und dem Blei, und es bildet sich auf der Oberfläche des geschmolzenen Bades ein brauner Schaum, der sich zusammensetzt aus Oxyd des Alkalimetalles mit einer veränderlichen Menge eines Bleioxyds. Während sich aber das Alkalimetall in dem Zustande des Protoxyds befindet, ist das Blei in den Zustand des Dioxyds übergegangen, d. h. in eine höhere Oxydationsstufe als diejenige, welche erhalten wurde bei gleicher Temperatur ohne Gegenwart des in die Legirung eingeführten Alkalimetalles. In dieser Operation ist es das sich oxydirende Alkalimetall, welches die Bildung des Bleiperoxyds durch die Luft bewirkt hat. Das Peroxyd und das Oxyd des Alkalis entstehen gleichzeitig und vereinigen sich; beide bilden eine braune teigartige oder flüssige Schicht, welche als erstes Product abgeschöpft wird, um der Luft die Oxydation weiterer Mengen zu gestatten.

Die Zusammensetzung des so erhaltenen Plumbats (bleisauren Salzes) ist veränderlich und hängt ab von der Art und Weise, wie die Operation geleitet wird. Werden die Oxydationsproducte schnell herausgehoben, so erhält man das Maximum an Bleiperoxyd. Lässt man hingegen die Oxydschicht die Legirung bedecken, so oxydirt sich das unten schwimmende Alkalimetall auf Kosten des sich sammelnden Bleiperoxyds, welches wieder zu Metall wird, und tritt theilweise derart in die Legirung zurück, dass man eine an Alkali reichere und viel weniger Bleiperoxyd enthaltende Composition erhält als im ersteren Falle. Wegen dieser rückgängigen Wirkung muss man das Product so schnell als möglich und ohne Unterbrechung herausschöpfen. Das Product ist kein ganz bestimmtes wasserfreies, bleisaures Natrium. Nach der Operation lässt man einen Ueberschuss an metallischem Blei, welches noch ein wenig Alkalimetall enthält, übrig, um diesen in die Fabrikation der Legirung wieder zurückzuführen. — Erhöht man bei der Oxydation die Temperatur, so kann man nach Belieben das bleisaure Natrium in Form von fein vertheiltem sublimirten Pulver erhalten. Zu diesem Zwecke wird die Legirung in einem aus Stahl oder Eisen bestehenden und mittels eines mit zwei Röhren versehenen Deckels verschlossenen Behälter einer höheren Temperatur (Hellrothglut oder Weissglut) unterworfen. Die Luft tritt durch das eine dieser Rohre in das Innere des Behälters, die überhitzte Legirung entzündet sich, indem sie sich oxydirt; es bildet sich bleisaures Natrium, aber an Stelle einer sich auf der Legirung sammelnden Schicht nimmt dieses durch lebhafte Verbrennung erzeugte Bleisalz die Form von Dämpfen an, welche durch das zweite Rohr in eine geeignet geräumige, geschlossene Kammer geleitet werden, wo man sie in Form von sehr feinem Pulver sammelt. Die Luft, welche zur Einwirkung kommt, kann vorher erhitzt werden, auch kann sie mittels eines Tauchrohrs inmitten der Legirung selbst eingeführt werden, wo sie ein Durcharbeiten und eine energische Oxydation herbeiführt. Die nach diesem Princip zu treffenden Einrichtungen können mannigfach geändert werden. — Um das Natriumplumbat zu spalten, wird dasselbe in eine genügende Menge Wasser geschüttet, wo sofort die Hydratbildung des Alkalioxyds eintritt. Dieses zersetzt sich unter Wärmeentwickelung und das Bleiperoxyd schlägt sich als sehr feines Pulver nieder. Wenn verschiedenen Umständen zu Folge die Alkalilösung gelöstes Bleioxyd enthält, so wird letzteres dadurch ausgeschieden, dass man dieselbe der Elektrolyse unterwirft, wobei das Metall auf den Elektroden niedergeschlagen und die Flüssigkeit gleichfalls gereinigt wird. Auch kann man die Lösung des Alkalisalzes der Metallsäure (d. h. des Chromats, Stannats u. s. w.) mit Kalk zersetzen und das vom kaustischen Alkali entstandene unlösliche Kalksalz der Metallsäure mit Hilfe einer den Kalk bindenden Säure (in geeigneter Menge), z. B. mit Salzsäure oder Essigsäure u. s. w., in Freiheit setzen. — Der elektrolytische Apparat *A* (Fig. 91 S. 334) dient zur Herstellung einer Legirung von Blei und Natrium durch Elektrolyse von Seesalz (beispielsweise) im schmelzflüssigen Zustande. Die geschmolzene

Legirung wird mittels einer geeigneten Speisevorrichtung in bestimmter Höhe erhalten, wie bei *a* angedeutet. In dem an der Seite gelegenen Theile *B* des Apparates geht die Bildung und Gewinnung des mit dem Natriumoxyd vereinigten Bleiperoxyds vor sich. Dieser Theil *B* besteht aus einem offenen, oben conischen und unten cylindrischen Napf, welcher mittels zweier über einander liegender Kanäle *CD* mit dem Boden des elektrolytischen Theils in Verbindung steht. Die Legirung wird auf einer solchen Höhe erhalten, dass der Elektrolyt nicht durch den Kanal *C* treten kann, so dass die Legirung allein in den Theil *B* tritt, welcher sich damit fast vollständig in gewissen Grenzen bis zur Linie *b* anfüllt.

Fig. 91.

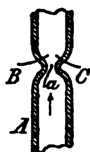


E ist eine Scheibe mit einer mittleren grossen Oeffnung, welche Scheibe den Theil *B* des Apparates in zwei über einander liegende Kammern theilt, welche mit einander durch diese Oeffnung Verbindung haben; die Scheibe trägt eine andere cylindrische Scheidewand, welche oben ganz offen ist. Auf der Welle *F* sitzt in der unteren Kammer ein Schaufelrad *G*, sowie in der oberen Kammer ein Schaufelrad *H* mit gekrümmten Schaufeln, welche die Wandung, die an der Seite mit einem Ausflussschnabel *I* versehen ist, berühren. — Angenommen, der elektrolytische Schmelztiegel sei bereits mit einem Vorrath an Legirung gefüllt, dann wird die Welle *F* gedreht, wobei das Rad *G* das Legirungsbad im Sinne der eingezeichneten Pfeile in Bewegung versetzt, das Bad mit der Luft in Berührung kommt und sofort die Bildung der Säurecharakter besitzenden Peroxydschicht *b* und des Alkalioxyds vor sich geht. Die Schaufeln *H* streifen diese Schicht von der Oberfläche des Bades ab und entleeren sie durch den Schnabel *I* in einen bereitstehenden Behälter. Die Legirung kehrt durch Kanal *D* zum Apparat *A* zurück, um hier von Neuem fortlaufend oxydirt zu werden. An Stelle des Napfes *B* kann man einen geschlossenen Behälter anwenden, in welchem die Legirung auf höhere Temperatur erhitzt wird und in welchen man Luft eintreten lässt, um die Legirung zu entzünden und die Producte der lebhaften Verbrennung als condensirbare Dämpfe entsprechend dem bereits Gesagten abzuführen. Gewöhnlich wird der ganze Apparat *A* und *B* auf einem Ofen angeordnet, um elektrische Energie zu sparen.

Elektrischer Gasreactionsapparat von A. N. Ph. A. Guye (D. R. P. Nr. 88 320) besteht aus einem Glasrohr *A* (Fig. 92) für die Hindurchleitung des zu behandelnden Gases; dasselbe ist mit einer oder mehreren Einschnürungen *a* versehen, in welchen die Poldrähte *B C* endigen, zwischen denen der elektrische Funke überspringt. Die zu behandelnden Gase werden durch Hineinpressen oder durch Ansaugen in das Rohr *A* geleitet, die gesammte Gasmasse ist also gezwungen, in den

Wirkungsbereich der elektrischen Funken zu gelangen, ausserdem werden die Reactionsproducte schnell der nachträglichen zersetzenden Wirkung des Funkens entzogen und an einem Ende des Rohres in geeigneter Weise aufgefangen oder absorbirt. (Z. angew. 1896, *623.) Als für den Apparat geeignete Anwendungsweisen wird die Erzeugung von Salpetersäure mit Hilfe hindurchgeleiteter feuchter Luft und die Darstellung von Acetylen aus hindurchgeleitetem Wasserstoff unter Anwendung von Polenden (Elektroden) aus Kohle erwähnt.

Fig. 92.



Herstellung von Sauerstoff und Wasserstoff aus angesäuertem Wasser nach P. Garuti (D. R. P. Nr. 83110; Z. angew. 1896, *136).

Ueberkohlensaures Kalium. Elektrolysirt man eine gesättigte Lösung von Potasche bei sinkender Temperatur, so wird nach E. J. Constam und A. v. Hansen (Z. Elektr. 3, 138) die Sauerstoffentwickelung an der Anode immer schwächer, um bei —10° fast völlig aufzuhören. An Stelle des anfänglich entstandenen krystallinischen Niederschlags von Kaliumcarbonat bildet sich ein bläuliches amorphes Pulver, das überkohlensaure Kalium. Zur Erzielung einer guten Ausbeute ist es nothwendig, die Potaschelösung immer möglichst gesättigt zu halten, weil in verdünnteren Lösungen das, primär erzeugte, Percarbonat als Elektrolyt an der Stromleitung theilnimmt. Schon bei gelinder Erwärmung zerfällt die Verbindung glatt in Kaliumcarbonat, Kohlensäure und Sauerstoff, im Sinne der Gleichung:



$$K_2C_2O_6 = K_2CO_3 + CO_2 + O.$$

Herstellung von Bleiweiss. Nach J. Z. de Ferranti und J. H. Noad (D. R. P. Nr. 84362) wird essigsaures Ammoniak in aus Zellstoff gebildete Zellen, bis sie nahezu gefüllt sind, eingegossen, Bleiplatten mit den Stromleitern parallel geschaltet und der elektrische Strom geschlossen. Die Bleilösung wird mit Ammoniumcarbonat gefällt (Z. angew. 1896, 15).

Quantitative Analyse durch Elektrolyse. M. Heidenreich (Ber. deutsch. 1896, 1585) versuchte die Verfahren von E. F. Smith zur Bestimmung und Trennung von Metallen.

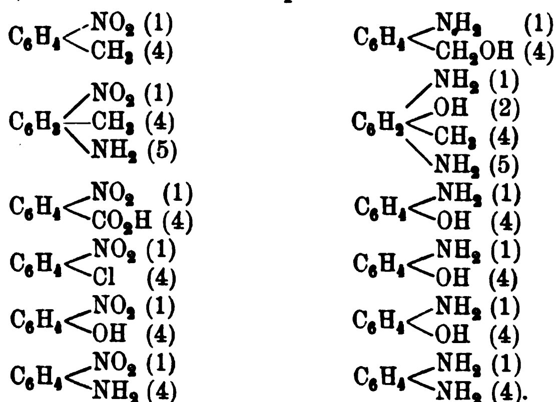
Quantitative Bestimmung von Mangan und Zinn durch Elektrolyse. Nach C. Engels (Ber. deutsch. 1895, 3182) löst man das Mangan in der Schale in etwa 50 cc Wasser, fügt 10 g Ammoniumacetat und 1,5 bis 2 g Chromalaun hinzu. Die Flüssigkeit wird dann auf 150 cc ergänzt und auf 80° erwärmt. Die Fällung wird vorgenommen mit einem Strom von ND_{100} = 0,6 bis 1 Ampère. Der Strom wurde von 4 hintereinander geschalteten Accumulatoren geliefert; die Stromstärke kann innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwanken. Eine Erhöhung derselben über ND_{100} = 0,9 bis 1 Ampère hat auf die Dauer der Analyse keinen Einfluss; bei dieser Stromstärke wird man sich in der Regel schon nach einer Stunde durch Aufgiessen von Wasser

überzeugen können, dass keine Abscheidung mehr erfolgt. Die Spannung an den Elektroden schwankte bei den verschiedenen Stromstärken zwischen 3 und 4 Volt. Wesentlich ist zur Erzielung eines vollkommen haftenden Ueberzuges, dass die Schale auf das sorgfältigste gereinigt ist, und dass die Temperatur während der Analyse über 80° gehalten wird. — Wie die Ausscheidung von Blei und Mangansuperoxyd, so wird auch die Bildung von Zinnsäure durch Hydroxylamin verhindert.

Elektrolytische Bleibestimmung nach B. Neumann (Chemzg. 1896, 381) und O. v. Giese (Z. Elektr. 1896, 586).

Organische Verbindungen durch Elektrolyse.

Elektrolytische Reduction von Paranitroverbindungen in Schwefelsäurelösung. A. Noyes und J. Dorranze (Ber. deutsch. 1895, 2349) geben folgende Zusammenstellung der Paranitroverbindungen, welche bisher der elektrolytischen Reduction unterworfen worden sind, neben ihren Reductionsproducten.



$C_6H_4 < NO_2 (1), CH_3 (4)$	$C_6H_4 < NH_2 (1), CH_2OH (4)$
$C_6H_3 < NO_2 (1), CH_3 (4), NH_2 (5)$	$C_6H_2 < NH_2 (1), OH (2), CH_3 (4), NH_2 (5)$
$C_6H_4 < NO_2 (1), CO_2H (4)$	$C_6H_4 < NH_2 (1), OH (4)$
$C_6H_4 < NO_2 (1), Cl (4)$	$C_6H_4 < NH_2 (1), OH (4)$
$C_6H_4 < NO_2 (1), OH (4)$	$C_6H_4 < NH_2 (1), OH (4)$
$C_6H_4 < NO_2 (1), NH_2 (4)$	$C_6H_4 < NH_2 (1), NH_2 (4)$.

Auffallend sind die Ergebnisse mit der Nitrobenzoësäure und dem Chlornitrobenzol, indem die zum Nitroradical in Parastellung befindliche Gruppe in beiden Fällen durch den Sauerstoff ausgetrieben wird. Ob dieses Verhalten ein allgemeines Kennzeichen von Nitroverbindungen mit negativen Paragruppen ist, muss durch eine Untersuchung anderer solcher Körper festgestellt werden. Es ist auch bemerkenswerth, dass das Sauerstoffatom in blos einem der sechs Fälle, dem des Nitrotoluidins, Neigung hat, in eine andere als die Parastellung zu wandern.

Elektrolyse von Hydrochinon. Nach L. Liebmann (Z. Elektr. 1896, 497) wurde eine mehr oder weniger concentrirte bez. auch kalt gesättigte, mit einigen Tropfen Schwefelsäure oder einer anderen leitenden Substanz versetzte, wässerige Lösung von Hydrochinon in einer U-Röhre der Elektrolyse unterworfen. Als Stromquelle diente in der Regel eine Accumulatorenbatterie von 12 Volt Spannung. Gearbeitet

wurde sowohl mit ganz geringen (0,02 Ampère), als auch mit grösseren Stromstärken (bis zu 2 Ampère); als Elektroden dienten Platinbleche oder auch Kohlenstäbe. Die Verwendung eines Diaphragmas ist nicht erforderlich, aber immerhin ganz praktisch. Kurz nach Beginn der Elektrolyse (etwa nach 10 Minuten) tritt Bräunung des Elektrolyten ein. An der Kathode findet Wasserstoffentwickelung statt, während sich bald nach Beginn der Elektrolyse an der Anode prachtvolle grüne, meist zolllange Nadeln von Chinhydron $C_6H_4(OH)_2 . C_6H_4O_2$ abscheiden, die abfiltrirt sich nach nur einmaligem Umkrystallisiren aus etwa 75proc. Alkohol als analysenrein erwiesen. Die Ausbeute an gebildetem Chinhydron ist quantitativ.

Elektrolytische Reduction des Nitrobenzols untersuchte K. Elbs (Z. Elektr. 1896, 472). Es ist anzunehmen, dass der an der Bleikathode auftretende Bleischwamm das Nitrobenzol zu Anilin reducirt, ohne dass nennenswerthe Mengen von Bleisulfat zu finden sind, weil dasselbe fortwährend durch die ankommenden Wasserstoff-Ionen wieder in Bleischwamm zurückverwandelt wird.

Elektrolytische Oxydation des p-Nitrotoluols. Nach K. Elbs (Z. Elektr. 1896, 522) führt die elektrolytische Oxydation des p-Nitrotoluols zum p-Nitrobenzylalkohol und bleibt dabei stehen; p-Nitrobenzoësäure tritt nicht auf, während durch die sonst gebräuchlichen Oxydationsmittel aus p-Nitrotoluol stets p-Nitrobenzoësäure erhalten und p-Nitrobenzylalkohol selbst leicht in diese Säure verwandelt wird.

Synthese von Monocarbonsäuren der Fettreihe auf elektrochemischem Wege. W. v. Miller und H. Hofer (Ber. deutsch. 1895, 2427) erhielten bei Anwendung von propionsaurem, buttersaurem und isobuttersaurem Kalium mit dem Kaliumäthylsuccinat die Ester der Valeriansäure, Capronsäure und Isobutylessigsäure. Insbesondere wurde die normale Capronsäure in so guter Ausbeute erhalten, dass sich diese Methode als einfache Darstellungsweise derselben empfiehlt. Andererseits wurden statt des Bernsteinsäuremonäthylesters der Malonsäuremonäthylester und die verschiedenen Estersäuren der Tricarballylsäure verwendet und z. B. mit Kaliumäthylmalonat und Kaliumacetat Propionsäureester, mit propionsaurem Kali Buttersäureäthylester und mit buttersaurem Kali Valeriansäureester erhalten.

Zur Elektrolyse von Salzen organischer Säuren macht C. Schall (Z. Elektr. 3, 83) Bemerkungen.

Die Bedeutung der organischen Chemie für die Elektrochemie bespricht Löb (Z. Elektr. 3, 42); seine theoretischen Ausführungen werden von Andern bezweifelt.

Elektrolytische Reduction aromatischer Nitroverbindungen. Nach W. Löb (Z. Elektr. 2, 529) ergibt sich für die Reduction von Nitroverbindungen in alkalischer Lösung wesentlich die Bildung von Azo- und Azoxyverbindungen. Je nach der Natur des ganzen Molecüles und bei den aromatischen Verbindungen hauptsächlich

der Substituenten kann jedoch die Reduction weiter bis zu den Amidoverbindungen gehen. In saurer Lösung ist das einzige reducirende Mittel der Wasserstoff, welcher im Allgemeinen Molecül für Molecül bis zu dem Endzustand der Reduction führt und dadurch die in alkalischer Lösung zu gewinnenden Zwischenproducte schwieriger auftreten lässt. — Derselbe (das. 3, 3) bespricht die Elektrolyse der Benzoësäure.

Elektrolyse organischer Verbindungen. Nach W. Löb (Ber. deutsch. 1896, 1390 u. 1894) muss es möglich sein, für jede mittels Einleiten eines elektrischen Stromes erzielte Reaction eine Anordnung in der Weise zu treffen, dass diese Reaction als Erzeugerin des elektrischen Stromes wirkt; man benutzt also die Stoffe, welche durch den Strom verändert werden sollen, als Bestandtheile eines galvanischen Elementes, dessen Strom durch einen Kurzschluss entladen wird. Taucht man in jede von zwei durch Thonwandungen getrennte Flüssigkeiten je ein Stück Metall, so werden für den Fall, dass die Flüssigkeiten verschieden und die Metallstücke gleich oder umgekehrt oder auch schliesslich für den Fall, dass sowohl die beiden Metallstücke, wie die beiden Flüssigkeiten verschieden sind, die eingetauchten Metalle verschiedene Potentiale erhalten, d. h. bei metallischer Verbindung derselben cursirt ein elektrischer Strom. Es wird z. B. Nitrobenzol in concentrirter Schwefelsäure gelöst und zur Zusammenstellung des Elementes verwandt:

Platin, Nitrobenzol in Schwefelsäure,

im Thoncylinder

verdünnte Schwefelsäure, Zink, nach Kurzschluss von Zink und Platin rasch und vollständig zu Amidophenol reducirt.

Derselbe (das. S. 1894) bespricht die elektrolytische Reduction des Nitrobenzols in salzsaurer Flüssigkeit.

Reduction von Pyridin bespricht F. B. Ahrens (Z. Elektr. 2, 577), desgl. Ueberführung von Nitrilen in Amine (Z. Elektr. 3, 99).

Sonstige gewerbliche Verwendung der Elektrolyse.

Elektrolytische Herstellung von Bleichflüssigkeit. Der Apparat von J. Weiss (D. R. P. Nr. 87 077) besteht aus zwei von einander isolirten Platinelektroden aa^1 (Fig. 93 bis 95), welche aus in Netz- oder Siebform gebrachten Platindrähten gebildet sind. Diese Elektrodenplatten aa^1 werden in das dreitheilige kastenförmige Gefäss bcd eingesetzt und durch den Mittelring c von einander isolirt gehalten, und zwar ist stets darauf zu achten, dass die negative Elektrode sich oberhalb der positiven Platte befindet. Das untere Gefäss b ist mit einem Rohrstutzen b^1 versehen, durch welchen die Flüssigkeit (Kochsalzlösung) in den Apparat eingepumpt wird, während der obere Gefässkasten d einen Ueberlauf d^1 besitzt, über welchen die Bleichflüssigkeit ausläuft. Um die Oberfläche der Elektrodenplatten möglichst gross zu machen, ist es vortheilhaft, die Netzmaschen möglichst fein zu machen, so dass die ge-

sammte Flüssigkeit mit dem metallischen Platin in Berührung treten und daher auch vollständig zersetzt werden muss. Bei der Zersetzung der Kochsalzlösung durch den elektrischen Strom wird Wasserstoff frei; dieser sammelt sich am negativen Pol an und kann ungehindert entweichen oder event. abgezogen werden, ohne dass er weiter mit der in Zersetzung begriffenen Kochsalzlösung in Berührung tritt und eine Reduction des sich am positiven Pol entwickelnden Chlors stattfinden kann. Um den Apparat auch für Ströme von hoher Spannung (100 bis 120 Volt) verwenden zu können, werden mehrere solcher Apparate hinter einander geschaltet; jedoch ist darauf zu achten, dass die negative Elektrode stets oberhalb der positiven sich befinde. — Fig. 96 zeigt einen

Fig. 93.

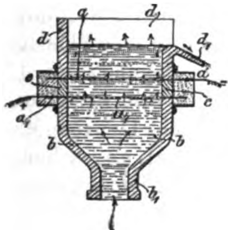


Fig. 94.

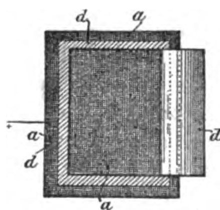


Fig. 95.

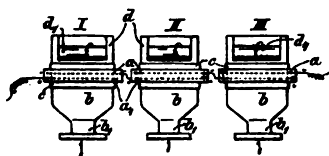
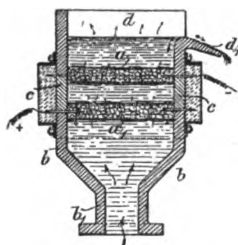


Fig. 96.



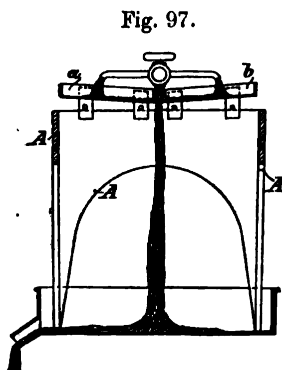
Apparat für höhere Leistungsfähigkeit, bei welchem jede Elektrode aus zwei netzförmigen Platten *a* und a_1 hergestellt ist, zwischen welche Platinabfälle beliebiger Form und Grösse (Drahtstücke, Blechschnitzel u. s. w.) gegeben werden; die beiden Netze können dann durch Nähen mittels Draht miteinander verbunden werden, so dass die Platinabfälle unter sich ein Ganzes bilden. Hierdurch wird die wirksame Oberfläche des Platins wesentlich vergrössert, ausserdem muss die Flüssigkeit (Kochsalzlösung) den Weg durch die zwischen den Abfällen frei bleibenden Zwischenräume nehmen und kommt daher in innige Berührung mit dem Platin, sodass ein Nichtzersetzen absolut ausgeschlossen ist. — Diese Apparate haben in erster Linie den Vortheil, dass bei ihnen das Platin bis auf die kleinen, vom Rahmen *c* bezw. den Gehäusen *b* und *d* überdeckten Theile und die Polenden an der Elektrolyse theilnehmen, so dass

sie auch an Kosten den übrigen elektrolytischen Zersetzungsapparaten gegenüber voranstehen.

Elektrische Zellstoffbleiche. Nach C. Hofmann (Papierzg. 1896, 2482) wird in der von K. Kellner geleiteten Papierfabrik in Hallein der mit Calciumsulfit hergestellte Holzstoff mit elektrisch hergestellter Bleichflüssigkeit in Holländern aus Cementmauerwerk, die 2 t Stoff fassen, und in welche zur Erwärmung des Stoffes Dampf geleitet wird, gebleicht. Die Einrichtung zur Herstellung der Bleichlösung besteht aus zwei übereinander liegenden, in Cement gemauerten Behältern, von denen der untere die aus dem Salzwerk Hallein bezogene Soole, der obere die Bleichflüssigkeit aufnimmt. Auf diesem stehen 8 elektrolytische Zersetzer, deren jeder etwa einen Quadratfuss Fläche einnimmt und die ihnen zugepumpte Kochsalzlösung zersetzt. Sie verrichten die ganze Arbeit, indem sie einen Theil des Chlornatriums in unterchlorigsaures Natron und damit die Soole in eine Flüssigkeit mit 1,2 Proc. wirksamen Chlors verwandeln. Zum Bleichen von 15 000 k Stoff täglich werden etwa 200 Pf. und 4000 k fest gedachtes Chlornatrium verbraucht. Zwei Siemens & Halske'sche Dynamo-Maschinen setzen die Kraft in elektrischen Strom um. (Die Kellner'schen Patente, welche die Herstellung von Chlorkalk und Aetzalkalien bezwecken, sind an Solvay in Brüssel verkauft. Auf Grund der britischen Patente ist die Castner Kellner Alkali Co. mit 300 000 Pfd. Sterl. Capital entstanden, deren Anlagen in Runcorn bei Widnes und Liverpool, England, mit einstweilen 2000 Pf. noch in diesem Jahre in Betrieb kommen sollen.)

Elektrolytisches Bleichverfahren. Nach G. Saget (Mon. sc. 1896, 257) ist eine 0,3 Proc. wirksames Chlor enthaltene Hermite'sche Bleichlösung wirksamer, als eine doppelt concentrirte Chlorkalklösung (vgl. J. 1895, 381).

Fig. 97.



Zur Behandlung alkoholischer Flüssigkeiten mittels Elektricität leiten nach M. Stein und A. Wolf (D. R. P. Nr. 86 650) zwei an einem isolirten Gestell *A* (Fig. 97) angebrachte Platinplatten *a* und *b*, welche auf drei Seiten aufgebogen sind, die einströmende, zu behandelnde Flüssigkeit vermittels Gefälle nach der Mitte zu. Dort fliesst die Flüssigkeit durch einen mittels Stellvorrichtung beliebig einzustellenden Schlitz, schliesst dabei den Stromkreis zwischen den Platten *a* und *b* und wird unter regelbarer Einwirkung des elektrischen Stromes in gewünschter Stärke zersetzt.

Elektrolytische Saftreinigung nach dem Verfahren von Schollmeyer & Huber (vgl. J. 1894, 427; 1895, 388 u. 809).

A. Baudry (Oesterr. Zucker. 1896, 238) beschreibt das in der Zuckerfabrik Stepanowka eingeführte Verfahren. Der Diffusionssaft gelangt nach Austritt aus dem Messgefäss in einen Schnitzelfänger, erhält dann eine Zugabe von 0,25 Proc. Kalk und wird bis zu einer Temperatur von 80° erwärmt. Unter dem Einflusse des Kalkes und der Wärme bildet sich dann eine Abklärung und in diesem Zustande kommt der Saft zur Elektrolyse. Die Elektrolyse findet sofort statt, das Entweichen des Wasserstoffes, Sauerstoffes und Kohlensäuregases führt die Bildung eines immer dichter werdenden Schlammes und eines klebrigen Niederschlages auf die Kathoden herbei, welcher Niederschlag dem Stromlaufe einen grossen Widerstand entgegensetzen würde, wenn man nicht von Zeit zu Zeit die Stromrichtung wechselte, um diesen Niederschlag abzustossen, der alsdann zu Boden fällt. Der ins Elektroden-Reservoir gelangte schwarzrothe Rohsaft fliesst nach 15 bis 20 Minuten mit einer schönen gelblichen Farbe zur Saturation. Von dieser Station ab offenbart sich die Wirkung der Elektrolyse, indem die gewöhnlich verwendete Menge Kalk um 40 bis 50 Proc. vermindert werden kann und die Saturation viel schneller und viel leichter erfolgt. Mit derselben Kesselzahl kann man ferner ohne Mühe die Arbeit um 25 bis 30 Proc. erhöhen; die Schaumbildung ist geringer als gewöhnlich und die Menge des zum Unterdrücken des Schaumes nöthigen Fettes kann um 60 bis 70 Proc. herabgesetzt werden. Für die tägliche Verarbeitung von 4095 hk Rüben ist ein Strom von 5,5 Volt und 850 Amp. erforderlich. — Ueber die Wirkung der Elektrolyse werden folgende Angaben gemacht. Gekalkter Rohsaft vor und nach der Elektrolyse:

Datum	Brix		Proc. Zucker		Reinheit		Verbesserung des Quotienten
	vor	nach	vor	nach	vor	nach	
7. October	11,86	11,68	10,57	10,68	89,10	91,0	2,3
8. „	13,09	12,59	11,30	10,99	86,30	87,3	1,0
10. „	12,05	11,93	10,62	10,78	88,10	90,3	2,2
11. „	11,67	11,86	10,05	10,42	86,10	87,8	1,7

Als man den Stromdurchlauf länger andauern liess, erzielte man folgende Resultate:

	Rohsaft	Während 3 Stunden elektrolysirter Saft
Wasser	86,68	87,32
Zucker	10,92	11,08
Asche	0,41	0,30 (abzügl. Zinksalze)
Organischer Nichtzucker	1,99	1,30
	100,00	100,00
Reinheitsquotient	81,98	87,38
Organischer Quotient	$\frac{10,92}{1,99} = 5,48$	$\frac{11,08}{1,30} = 8,52.$

Es wurde daher der Reinheitsquotient um 5,4 und der organische Quotient um 3,04 verbessert. Der elektrolysirte Saft war klar, obgleich noch etwas schwärzlich. Der gesammelte Niederschlag bestand aus:

		nass	trocken
Wasser		81,10	—
Zucker		10,30	54,50
Asche		0,42	2,22
Zinkoxyd		4,40	23,80
Organische Stoffe	stickstoffhaltig	1,90	10,05
	stickstofffrei	1,88	9,95

Für 20 Proc. im Niederschlage befindliche organische Stoffe verbrauchte man 23,28 Proc. Zinkoxyd oder 18,7 Proc. Metall. Dies sind also theuer erkaufte Resultate. Die Anwendung der Elektrolyse als alleiniger Reinigungsmodus der Rohsäfte ist daher unmöglich. Es ist eben nicht rationell, von der immerhin theuren elektrischen Kraft zu verlangen, mit Kalk in Concurrenz zu treten, welch letzterer bedeutend billiger ist als die Metalle, die in Form von Elektroden zu verbrauchen sind. Schollmeyer verwendet gleichzeitig mit der Elektrolyse Kalk, und hierin liegt das Geheimniss vom Erfolge seines Verfahrens. — Der in kleinen Mengen verwendete Kalk (etwa 2,5 g im Liter) gibt im Schollmeyer'schen Verfahren bemerkenswerthe Resultate, da der elektrische Strom nur noch einen bereits vom grössten Theile seiner Unreinheit befreiten Saft zu verbessern hat. Es genügt dann eine kurze Zeit, um seine Wirkung zu zeigen und dem Safte 75 bis 80 Proc. seiner Färbung zu nehmen, was bei einem ohne Kalk erwärmten Rohsafte nicht stattfinden würde. — Nachstehend einige Versuche:

	Rohsaft	Defecirter Saft	Defecirter und elektrolysirter Saft
Wasser	88,16	88,95	89,16
Zucker	9,74	9,82	9,80
Asche	0,48	0,36	0,31
Nichtzucker-Quotient	1,62	0,87	0,73
Reinheitsquotient	82,26	88,20	90,40
Organischer Quotient	6,0	11,29	13,42
Färbung	—	100,00	17,00
Alkalinität	—	0,092	0,090

	Rohsaft	Defecirter Saft		Elektrolysirter Saft	
		2 g CaO	5 g CaO	2 g CaO	5 g CaO
Wasser	87,23	87,41	87,50	87,83	88,00
Zucker	10,60	11,00	10,96	10,80	10,62
Asche	0,41	0,34	0,35	0,31	0,33
Organische Stoffe	1,76	1,25	1,19	1,06	1,05
Reinheitsquotient	83,02	87,36	87,68	88,74	88,50
Alkalinität	—	0,075	0,170	0,093	0,185
Färbung	schwarz	roth-dunkel	gelb-röthlich	weissgelb	goldgelb

Die einfache Defecation hatte den Reinheitsquotienten von 82,26 bis 88,20, also um 5,94 Proc. erhöht und den organischen Quotienten um 5,29 Proc. verbessert. Um ein ähnliches Resultat mit Elektrolyse allein zu erzielen, wäre eine Stromzeit von 3 bis 4 Stunden erforderlich gewesen. Von den Messgefässen bis zum Austritt aus der Elektrolyse hat der Saft somit 90,40 bis 82,26 = 8,14 Proc. an Reinheit gewonnen; ein derartiger Saft braucht zur Saturation weniger Kalk. — In vorliegendem Falle war der mit 2 g trockenen Kalkes im Liter abgeklärte Saft nach der Elektrolyse heller als der nach der Abklärung mit 5 g Kalk elektrolysirte.

Ein Rohstoff bestand aus:

Wasser	86,940
Zucker	10,980
Asche	0,480
Organische Stoffe (stickstoffhaltig) .	0,660
„ „ (stickstofffrei) .	0,940
Reinheitsquotient	84,0
Organischer Quotient . $\frac{10,98}{1,60}$ =	6,86

Derselbe Saft nach der Behandlung (mit 3,6 g trockenen Kalkes im Liter) und nach der Elektrolyse ergab:

	Abgeklärter Saft 3,6 g CaO	Abgeklärter und elektrolysirter Saft
Wasser	87,520	87,750
Zucker	10,980	11,000
Asche	0,350	0,340
Organische Stoffe { stickstoffhaltig	0,603	0,515
Organische Stoffe { stickstofffrei .	0,547	0,395
Reinheitsquotient . . .	87,98	89,90

Die betreffenden Gewichte der erhaltenen Niederschläge nach der Defecation allein und nach der Defecation und Elektrolyse betragen nach Trocknung an der Luft während einiger Stunden im Liter Saft 64 g und 126 g und enthielten im Ganzen:

	Nach Defecation	Nach Defecation und Elektrolyse
Organische Stoffe { stickstoffhaltig .	1,03	2,106
Organische Stoffe { stickstofffrei . .	4,82	6,402

Diese Resultate müssen noch richtig gestellt werden, um den nicht gefällten organischen, vom Safte mitgeführten Unreinigkeiten Rechnung zu tragen — Stoffe, welche diese Niederschläge noch nach dem Abtropfen auf dem Filter zurückhalten. Die Fällung durch Defecation allein enthielt 8,32 g Zucker, daher ungefähr 75,7 g ursprünglichem Saft entsprechend; da nun in diesem Saft vorhanden war:

Volumenproc.:

Organische Stoffe	stickstoffhaltig	0,603 g
	stickstofffrei	0,547 g

Gewichtsproc.:

Organische Stoffe	stickstoffhaltig	0,578 g
	stickstofffrei	0,522 g

so muss man von dem Niederschlage abziehen:

Organische Stoffe { stickstoffhaltig 0,578 × 75,7 = 0,437
stickstofffrei 0,522 × 75,7 = 0,395

oder 1,03 — 0,437 = 0,593 stickstoffhaltige organische Stoffe
4,82 — 0,395 = 4,425 stickstofffreie " "

Dieselbe Berechnung für den durch Defecation und Elektrolyse zusammen gebildeten Niederschlag wiederholend, findet man, dass man

Organische Stoffe { stickstoffhaltig 0,580 g
stickstofffrei 0,445 g

abziehen muss.

Da das Volumen Saft, womit diese Versuche angestellt wurden, 1,05 Liter betrug, so waren als wirklich gefällte Stoffe vorhanden:

	Durch Kalk allein	Durch Kalk und Elektrolyse
Stickstoffhaltige Stoffe . . .	0,564	1,450
Stickstofffreie Stoffe . . .	4,210	5,670

Die Elektrolyse fällt also beinahe dreimal mehr stickstoffhaltige Stoffe als die gewöhnliche Defecation.

Elektrische Zuckersaftreinigung besprach L. Battut ausführlich auf dem internationalen Congress für angewandte Chemie. Er stellt zunächst die verschiedenen Verfahren zusammen, bespricht die chemische Theorie der Elektrolyse, besonders die Einwirkung des Stromes auf Oxalate (vgl. Oesterr. Zucker. 1896, 855); dann folgen Versuche mit Rübensäften:

Rübensaft; Platinelektroden. Zu den Versuchen diente eine Flasche mit weitem Halse von ungefähr 1 *l* Inhalt, welche sich in einem Wasserbade befand; die Flasche enthielt 600 cc Rübensaft, welcher behufs Coagulirung des Albumins und zur Verminderung des Schaumes, der sonst bald den freien Raum von etwa 300 cc ausgefüllt haben würde, zuerst auf 90° erwärmt wurde. Die Versuchsbedingungen waren:

J (durchschnittlich)	= 1,25 Amp.
E "	= 8,0 Volt
δ "	= 3,25 Amp.
Q Gesammtverbrauch	= 15525 Coulombs
Q' Verbrauch für 100 cc . . .	= 2587 "
Dauer	= 3 Std. u. 45 Min.
Durchschnittstemperatur . . .	= 90°.

Während der ersten Hälfte des Versuches wurden die entweichenden Gase untersucht; 1000 cc enthielten:

Kohlensäure	253
Sauerstoff	18
Kohlenoxyd	0
Wasserstoff	729
	1000

Da man im Ganzen 2470 cc Gas erhielt, so ergibt dies 0,17 g für 100 cc Saft.

Andererseits wurde auch der Saft vor und nach der Elektrolyse analysirt:

	Saft ursprünglich	Saft nach der Elektrolyse
Das Gewicht eines Liters bei 15°	1071,0	1084,5
Gelöste Stoffe (Barbet)	18,71	22,23
Zucker in 100 cc	14,57	17,24
Glucose (Invertzucker) in 100 cc	0,52	1,00
Scheinbare Reinheit	77,8	77,5
Glucose (Invertzucker) auf 100 Trockensubstanz	2,78	4,49
Reaction	schwach sauer	schwach alkal.

Wenn man den elektrolysirten Saft auf einen dem ursprünglichen Safte gleichen Gehalt an Invertzucker berechnet, so beträgt die scheinbare Reinheit in der That 79,2, so dass eine Erhöhung der Reinheit von 1,4 Proc. Trockensubstanz stattgefunden hat, was 0,262 g auf 100 cc des ursprünglichen Saftes ausmacht; diese Erhöhung der Reinheit ist, in Anbetracht des Verbrauches an Elektricität, ganz unbedeutend. Der elektrolysirte Saft ist braun, er enthält einen voluminösen dunkel-kastanienbraunen Niederschlag, dessen Gegenwart bei der Bestimmung des spec. Gew. etwas stört. Diese Resultate kann man für die angeführte Reinigung gewissermaassen als das Maximum der vom elektrischen Strome herrührenden Wirkung betrachten, sowohl unter Bezug auf die Dichte des Stromes, wie auch auf seine elektromotorische Kraft, auf den Verbrauch an Elektricität und auf die Natur der Elektroden. Wenn, wie Bersch annimmt, die Reinigung durch die Elektrolyse ausschliesslich in der Zerstörung der fremden Stoffe bestände, so ist es klar, dass die Zukunft der elektrolytischen Saftreinigung selbst in der Theorie nur eine sehr beschränkte wäre. Man wird gleich sehen, dass bei Anwendung von löslichen Elektroden keine directe Zersetzung der Verunreinigungen stattfindet, sondern nur eine einfache Trennung und Wiedervereinigung derselben mit den Metalloxyden in unlöslicher Form.

Rübenrohsaft; Zinkelektroden:

J (durchschnittlich)	= 0,45 Amp.
E „	= 6,9 Volt
δ „	= 1,0 Amp.
Q Gesammtverbrauch	= 4860 Coulombs
Elektrodenoberfläche	= 0,45 qd
Temperatur durchschnittlich	= 93°
Dauer	= 3 Stunden
Abnahme des Gewichtes der Elektroden	= 3,49 g

Die Stromrichtung wurde dreimal gewechselt; J, E, T° wurden wie bei den früheren Untersuchungen, alle 5 Minuten bestimmt; dies gilt auch für alle folgenden Versuche als Regel. Es haben sich im Ganzen 720 cc Gas entwickelt, was 4 cc die Minute ausmacht. Dieses Gas zeigte in einer, anderthalb Stunden nach Beginn des Versuches entnommenen Probe folgende Zusammensetzung:

Kohlensäure	1,5
Sauerstoff	0,5
Kohlenoxyd	0,0
Wasserstoff	96,1
Stickstoff	1,9
	100,0

Der gefundene Sauerstoff rührte von der im Apparate vor Beginn des Stromes befindlichen Luft her. Es haben sich also $1,5 \times 7,2 = 10,8$ cc Kohlensäure = 0,212 g, oder auf 100 cc Saft und auf eine Stunde bezogen 0,00116 g Kohlensäure entwickelt. Der entstandene Niederschlag wurde gewaschen, auf Leinwand gebracht und durch wiederholtes Abpressen gereinigt; 1 g der vermuthlich trockenen Substanz enthielt 1,5 cc Kohlensäure = 0,00285 g, der grösste Theil dieser an und für

sich äusserst geringen Menge Kohlensäure rührt jedoch wie man weiter unten sehen wird, aus der atmosphärischen Luft her, und kann man dieselbe deshalb vernachlässigen. Es hat also keine Zersetzung der Verunreinigungen stattgefunden. Die nach der Elektrolyse braun gefärbte Flüssigkeit enthielt kein Zink in gelöstem Zustande.

Rübensaft; Bleielektroden. Derselbe Versuch wie vorher, nur unter Anwendung von Bleielektroden und folgenden Bedingungen:

J (durchschnittlich)	= 0,36 Amp.
E „	= 7,8 Volt
δ „	= 1,09 Amp.
Q Gesammtverbrauch	= 6480 Coulombs
Dauer	= 5 Stunden
Elektrodenoberfläche	= 0,33 qd
Temperatur	= 93°
Gewichtsabnahme der Elektroden .	= 17,05 g

Die Richtung des Stromes wurde siebenmal gewechselt. Es haben sich 940 cc Gas entwickelt, oder 3,1 cc die Minute, dessen Zusammensetzung die folgende war:

Kohlensäure	1,5
Sauerstoff	0,5
Kohlenoxyd	0,0
Stickstoff	1,9
Wasserstoff	96,1
	100,0

Andererseits resultirte aus der Elektrolyse: 1. eine nach stattgefundener Decantation stark braun gefärbte Flüssigkeit, was auf zu weit getriebene Dauer und Temperatur hinweist; 2. ein voluminöser Niederschlag, der nur Spuren Kohlensäure, gemengt mit Schwefelwasserstoff enthielt.

Während des Verlaufes dieser lang dauernden Elektrolyse haben sich auf 600 cc Saft nur 9,4 × 1,5 = 14,1 cc oder 0,0277 g Kohlensäure gebildet, oder 0,0046 g auf 100 cc in 5 Stunden, was weniger als 1 mg die Stunde auf 100 cc ausmacht. Daraus ist leicht zu ersehen, dass keine Zersetzung von organischen Stoffen stattgefunden hat; 0,0046 g Kohlensäure würden jedenfalls eine sich der Analyse entziehende Menge organischer Stoffe entsprechen.

Bei allen diesen Versuchen zeigte das Wasser, über dem das Gas gesammelt wurde, einen deutlich ausgesprochenen Aldehydgeruch.

Rübenrohsaft; Platinelektroden, gewichtsanalytisch:

650 cc Rohsaft, welcher vorher einen Augenblick, behufs Coagulirung des Albumins, aufgekocht wurde. Bedingungen des Versuches:

J	= 0,50 Amp.
E	= 9,8 Volt
δ	= 1,3 Amp.
Q Gesammtverbrauch	= 9000 Coulombs
Temperatur, constant	= 93°
Dauer des Versuches	= 5 Stunden

Sobald der Strom beginnt, findet eine regelmässige Gasentwickelung in dem letzten Auffanggefässe statt; nach ungefähr einer Stunde hört dieselbe auf, während in den vorhergehenden Absorptions- und Waschgefässen die Gasentwickelung fortdauert; welche beweist, dass sämmtlicher im Apparate vor Beginn des Versuches befindlicher Stickstoff zu dieser Zeit vollständig durch die sich bei der Elektrolyse entwickelnden Gase verdrängt ist, dass ferner diese durch die Elektrolyse sich entwickelnden Gase vollständig durch die Absorptionsmittel in den Absorptionsgefässen zurückgehalten werden und dass durch die Elektrolyse kein Stickstoff in Freiheit gesetzt wird. Die Analyse dieser Gase ergab:

Kohlensäure	27,11 Vol.-Proc.
Sauerstoff	2,42
Kohlenoxyd	0,81
Wasserstoff	69,66

Die Absorptionsapparate haben absorbirt:

Aldehyd	0,100 g
Kohlensäure . . .	1,032
Kohlenoxyd	0,185
Wasserstoff	0,120

Aus den angeführten Zahlen der Gewichtsanalyse ergibt sich, dass folgende Volumina der Gase entwickelt wurden:

Kohlensäure	523 cc
Kohlenoxyd	148
Wasserstoff	1348
	2019 cc

Aus der volumetrischen Analyse der entnommenen Proben weiss man, dass das Gas 2,42 Volumprocente Sauerstoff enthält, auf Grund dessen kann man zwei Gleichungen aufstellen: $2{,}019 + x = y$ und $x = \frac{2{,}42}{100} y$; woraus $x = 50$ cc $= 0{,}067$ g folgt.

Rechnet man zu den in den Absorptionsgefässen zurückgebliebenen Gas-Quantitäten diejenigen, die in den zur volumetrischen Analyse entnommenen 200 cc enthalten waren, hinzu, so hat man insgesammt:

Aldehyd	0,100 g
Kohlensäure	1,138
Sauerstoff	0,074
Kohlenoxyd	0,187
Wasserstoff	0,132
	1,631 g

Das entspricht einem Volumen von 2,269 cc trockenen Gases bei 760 Mm. Druck und 0°.

Die Reinheit musste also durch das Entweichen von 1,138 g Kohlensäure, 0,187 g Kohlenoxyd und 0,100 g Aldehyd (entsprechend auf 100 cc Saft: 0,175 g, 0,029 g und 0,015 g) erhöht werden, also im Ganzen um 0,219 g auf 100 cc Saft. Die Gegenwart von Kohlenoxyd und Aldehyd beweist, dass eine Zersetzung von Substanzen, die der Apfelsäure $C_4H_6O_5$, der Malonsäure $C_3H_4O_4$, der Pyroweinsäure $C_5H_4O_4$, der Weinsäure $C_4H_6O_6$, der Milchsäure $C_3H_6O_3$ u. s. w. ähnlich sind, stattgefunden hat.

Die Analyse des Saftes ergab folgende Zahlen:

	Saft	
	ursprünglich	nach stattgehabter Elektrolyse
Gewicht des Liters bei 15°	1079,6	1078,5
Zucker in 100 cc	16,90	15,71
Glucose (Invertzucker)	0,61	1,78
Asche	0,98	0,85
Organische Stoffe	2,16	2,06
Trockensubstanz in 100 cc	20,65	20,40
Reinheit	81,8	77,0
Salzquotient	17,24	18,48
Quotient der organischen Stoffe . . .	7,82	7,62
Glucose (Invertzucker) auf 100 Zucker .	3,60	11,33
Reaction	schwach sauer	schwach alkalisch

Der elektrolysirte Saft ist braun, riecht brenzlich (odeur de brûlé), und enthält reichlich einen flockenartigen Niederschlag, welcher sich bei der Entnahme der für die Analyse erforderlichen Menge als störend erweist. Die Verminderung der Salze erklärt sich durch die Abscheidung der von der Reibe und der Presse herrührenden Eisensalze, welche von dem Niederschlage mitgerissen werden, und, trotz des Umrührens, am Boden des Cylinders, in welchem sich der Saft befand, liegen geblieben sind.

Rechnet man den Reinheitsquotienten des elektrolysirten Saftes auf den Zuckergehalt des ursprünglichen Saftes, so erhält man für den elektrolysirten Saft eine Reinheit von 82,8; in Bezug auf die organischen Stoffe beträgt die Reinigung jedoch nur 0,10 g auf 100 cc Saft; wie man oben gesehen hat, müssten aber mindestens 0,219 g organische Substanz zersetzt worden sein; diese Differenz kann in der Ungenauigkeit der angewandten Methode, welche nur annähernde Resultate gibt, ihre Ursache haben; es kann aber auch eine Oxydation von gewissen elektropseudodialysirten Stoffen, wie auch eine Beeinflussung des Rotations- und Reductionsvermögens hierzu beigetragen haben. Der Kupferoxydulniederschlag ist in der That nicht ganz „rein" („franc") und müsste eine geringe Correctur bei den Bestimmungen des Zuckers und des Invertzuckers vorgenommen werden, um das Endresultat im vorliegenden Falle zu modificiren.

Die durch Zerstörung der organischen Stoffe hervorgerufene Reinigung ist im Vergleich zu der verbrauchten elektrischen Energie ganz unbedeutend. Diese Uebereinstimmung der Schlussfolgerung machte es auch ganz unnöthig, dieselben Versuche mit löslichen Elektroden zu wiederholen.

Die geringe Reinigung durch Zersetzung der organischen Stoffe könnte nur dann eine Bedeutung haben, wenn, entgegen der in diesem Capitel ausgesprochenen Annahme, diese organischen Stoffe zu denjenigen gehören würden, welche sonst durch Kalk und Kohlensäure nicht abgeschieden werden. Nun gibt es ein Mittel, sich in dieser Richtung Klarheit zu verschaffen, und zwar dadurch, dass man in der soeben beschriebenen Weise in demselben Apparate eine Melasse elektrolysirt und untersucht, wie es auch in Folgendem gehalten wird.

Elektrolytische Behandlung der Melasse mit Platinelektroden.

650 cc einer Melasselösung, welche durch Auflösen von 162 g Melasse zu 1 *l* erhalten wurde. Versuchsbedingungen:

J	= 1,0 Amp.
E	= 8,5 Volt
δ	= 2,6 Amp.
Q	= 21600 Coulombs
Q_1 (für 100 cc)	= 3323 "
Temperatur, constant . . .	= 93°
Dauer des Versuches . . .	= 6 Stunden

Sofort bei Beginn des Stromes findet eine reichliche Gasentwickelung statt, welche eine viel raschere als jene bei dem vorhergehenden Versuche mit Rohsaft war. Nach 3 Stunden wurden 100 cc des Gases als Probe entnommen, welche folgende Zusammensetzung aufwies:

Kohlensäure	26,0 cc
Sauerstoff	2,5
Kohlenoxyd	0,0
Wasserstoff	71,5
	100,0 cc

Während der ganzen Dauer des Versuches wurden durch Elektrolyse erzeugt:

Aldehyd	0,270 g
Kohlensäure	2,654
Kohlenoxyd	0,083
Sauerstoff	0,187
Wasserstoff	0,329
	3,523 g

Das entspricht 5244 cc trockenes Gas bei 0° und 760 Mm. Bar.

Die Reinigung betrug also auf 100 cc Melasselösung in der Ausscheidung von:

0,048 g	Kohlensäure
0,012 „	Kohlenoxyd
0,041 „	Aldehyd
0,461 g	

Andererseits gab die Analyse der Melassenlösung folgende Zahlen:

	Ursprünglich	Nach der Elektrolyse
Gewicht eines Liters bei 15°	1051,5	1051,0
Zucker für 100 cc	7,52	7,16
Glucose (Invertzucker)	0,00	0,42
Asche	1,76	1,76
Organische Stoffe für 100 cc	3,42	3,16
Trockensubstanz	12,70	12,50
Reinheitsquotient	59,2	57,3
Salzquotient	4,27	4,07
Quotient der organischen Stoffe	2,19	3,14
Invertzucker auf 100 Zucker	—	5,86
Reaction	stark alkalisch	stark alkalisch
Färbung	1	2

Es hat also eine Abnahme von 3,42 — 3,16 = 0,26 g organischen Stoffen stattgefunden, oder von 7,6 Proc., was einem Reinheitsquotienten von $\frac{7,16 + (0,42 \times 0,95)}{0,1250} = 60,5$ entspricht, wenn man von der Inversion des Zuckers absieht. Wie beim Versuche mit Rohsaft, findet man auch hier nur einen Bruchtheil (etwa die Hälfte) jener Reinigung, welche stattfinden sollte, und da die analytischen Methoden hier genauer sind, so muss man annehmen, dass die dort aufgestellte Erklärung in Bezug auf die Oxydation von elektro-pseudodialisirten Stoffen auch hier Geltung hat. Indem die Saccharose dieser Oxydation in bedeutendem Maasse, fast 6 Proc., unterliegt, so ist die Annahme berechtigt, dass andere Stoffe mit geringerem Moleculargewicht ebenfalls dieser Oxydation nicht entgehen.

Jedenfalls ist auch hier die Reinigung in Folge elektrolytischer Zersetzung durch den elektrischen Strom, und zwar selbst bei Anwendung von Platinelektroden, sehr gering. Die geringe Menge des aus der Melasse entwickelten Kohlenoxyds ist darin begründet, dass die Melasse unter normalen Verhältnissen z. B. keine Oxalsäure enthält.

Elektrische Behandlung der Melasse mit Bleielektroden.

750 cc derselben Melasselösung kamen unter folgenden Bedingungen zur Verwendung:

J	= 1,0 Amp.
E	= 7,2 Volt
δ	= 1,73 Amp.
Q	= 108000 Coulombs
Dauer	= 3 Stunden
Temperatur constant	= 93°
Active Elektrodenoberfläche .	= 0,576 qd

Der Strom wurde 3mal umgeschaltet (bei jeder Umschaltung fand eine heftige Gasentwickelung statt).

Der zu Beginn des Versuches sehr starke Widerstand nimmt rasch ab; die elektro-motorische Kraft sinkt von 9,8 Volt auf 6 Volt herab; zum Schluss ist die Gasentwickelung eine sehr langsame, alle 15 Secunden eine Blase. Zur Zeit, wo der Versuch abgestellt wurde, war keine Gasentwickelung mehr wahrzunehmen und der gebildete Bleiniederschlag nahm etwa $^3/_4$ der Flüssigkeitssäule ein. Die Elektroden haben um 27 g, d. h. um 3,60 g für 100 cc abgenommen; eine entnommene Gasprobe zeigte, dass sich ausser Wasserstoff kein anderes Gas mehr entwickelte.

Beim Wägen der Absorptionsgefässe wurde nur in dem das Aldehyd aufnehmenden Schwefelsäuregefässe eine geringe Zunahme von 0,015 g constatirt; die Schwefelsäure hatte sich jedoch nicht gebräunt, so dass es auch möglich ist, dass es gar kein Aldehyd war, welches die Gewichtszunahme der Absorptionsrohre bedingte, sondern nur vom Chlorcalciumrohr nicht zurückgehaltenes Wasser. Bei den Schwefelsäureabsorptions-Gefässen, welche das aus dem Wasserstoff stammende Wasser aufzunehmen hatten, wurde eine Zunahme des Gewichtes um 0,852 g gefunden. Weder Kohlensäure, noch Kohlenoxyd haben sich entwickelt, so dass man den Schluss ziehen muss, dass in diesem Falle keine Reinigung durch Entweichen von Gasen stattgefunden hat. Trotzdem musste, nach dem Aussehen des elektrolysirten, filtrirten und von Bleisalzen befreiten Saftes zu urtheilen, eine bedeutende Reinigung eingetreten sein; der Saft filtrirte sehr leicht, besass Glanz und glich die Farbe jener eines hellen Saftes der zweiten Saturation. Die Zusammensetzung war folgende:

	Melasselösung ursprünglich	Melasselösung nach der Elektrolyse
Gewicht eines Liters bei 15°	1051,5	1050,0
Zucker in 100 cc	7,52	7,37
Glucose (Invertzucker)	0,00	0,00
Asche	1,76	1,73
Organische Stoffe	3,42	3,22
Trockensubstanz in 100 cc	12,70	11,32
Reinheitsquotient	59,2	59,8
Salzquotient	4,27	4,26
Quotient der organischen Stoffe	2,19	2,28
Kalk	deutliche Spuren	0,00
Farbe	9,75	1,00
Alkalität auf 100 cc	0,018	0,018

Es ist also nicht nur keine Reinigung durch Entweichen von Gasen eingetreten, sondern auch keine Reinigung durch Mitreissen oder Fällung von fremden Stoffen, trotzdem eine enorme Menge Blei sich aufgelöst hatte, und zwar, wie erwähnt, 3,60 g auf 100 cc. Es hat hier einfach eine bedeutende Entfärbung unter dem Einfluss von nascirendem Wasserstoff stattgefunden; diese Entfärbung war so bedeutend, dass die Flüssigkeit, auf blossem Feuer bis zu 40° Bé. eingedampft, noch die Farbe eines aus stark geschwefeltem Safte hergestellten Syrups hatte. Man betrachtete es als nothwendig, dieses Resultat zu controliren, und hat zu diesem Behufe den Bleiniederschlag erst mit reinem, dann mit leicht ammoniakalischem Wasser ausgelaugt, und dann im Trockenschranke bei 110° bis zu annähernd constantem Gewichte getrocknet. Der getrocknete Niederschlag wog 32,05 g und hatte folgende Zusammensetzung:

Bleioxydhydrat	30,32 g
Kohlensäure	0,66
Organische Stoffe	1,07
	32,05 g

Die Menge der ausgeschiedenen organischen Stoffe war also auf 100 cc der Lösung 1,07 : 7,5 = 0,142 g. Wenn man nun die in der elektrolysirten Flüssigkeit enthaltenen organischen Stoffe auf einen Zuckergehalt von 7,52 Proc. umrechnet, so würden dieselben 3,28 g betragen; da ursprünglich, vor der Elektrolyse, in der Flüssigkeit 3,42 g organischer Stoffe enthalten waren, so sind also 0,14 g aus der Flüssigkeit verschwunden. Die vorhergehenden Schlussfolgerungen finden demnach hierdurch ihre Bestätigung.

Andererseits hat man bei der Behandlung von 600 cc der vom unlöslichen Niederschlage befreiten Flüssigkeit mit 10proc. Phosphorsäure, bis kein weiterer Niederschlag mehr entstand, 1,19 g reines Bleiphosphat erhalten. Die Flüssigkeit enthielt also am Ende des Versuches in 100 cc 0,135 g Blei in Form von löslichen Alkali- und Zuckerverbindungen, oder, auf die angewandten 750 cc berechnet, 1,012 g Blei. Die im Niederschlage gefundenen 30,32 g Bleioxydhydrat machen, auf metallisches Blei umgerechnet, 26,044 g aus.

1,012 g	in der Lösung
26,044 „	im Niederschlage
27,056 g	Blei.

Die Gewichtsabnahme der Elektroden betrug 27 g und kann als Bestätigung der Analysen betrachtet werden.

Rolle der Metalloxyde in der Elektrolyse. Zuerst wurde frisches Blei- und Zinkoxyd dargestellt, da es bekanntlich durchaus nothwendig ist, mit frisch gefällten Oxyden, wenigstens bei Anwendung von Hydraten, zu arbeiten.

Werden Rübenrohsäfte damit erhitzt, so ruft Bleisuboxyd die Bildung eines wenig voluminösen schwarzen Niederschlages hervor, der abfiltrirte Saft ist jedoch nur wenig entfärbt; die Oxydhydrate des Bleies und des Zinkes liefern dagegen voluminöse, weissliche, breiartige Niederschläge und sind die Säfte nach erfolgter Filtration verhältnissmässig stark entfärbt. Diese Hydrate haben also in derselben Weise gewirkt, wie Kalkhydrat, nur weniger intensiv.

3 Proben von je 200 cc Saft unreifer Rüben wurden mit je 3,75 g Bleioxyd-, Zinkoxyd- und Kalkhydrat behandelt, im Wasserbade auf 85° erhitzt und saturirt, bis der Niederschlag sich „im Löffel“ scharf absetzte. Die mit Blei behandelte Probe wurde mit Schwefelsäure, die mit Kalk behandelte mit Kohlensäure und die mit Zink behandelte gar nicht saturirt. Sämmtliche 3 Proben wurden dann filtrirt und nachher die ursprünglich mit Blei und Kalk behandelten Säfte mit 0,5 g derselben Hydrate auf 100 cc versetzt, bis zur neutralen Reaction aussaturirt und aufgekocht. Die mit Zink behandelte Probe wurde ebenfalls mit 0,5 g Zinkoxydhydrat auf 100 cc Saft versetzt und, ohne saturirt zu werden, aufgekocht. Die nach dieser zweiten Scheidung filtrirten Säfte zeigten, auf den ursprünglichen Zuckergehalt gebracht, folgende Zusammensetzung:

	Ursprünglicher Saft	Saft behandelt mit		
		Bleioxydhydrat	Zinkoxydhydrat	Kalkhydrat
Zucker für 100 cc	12,63	12,64	12,63	12,63
Nichtzucker für 100 cc	4,25	3,46	4,07	2,67
Trockensubstanz	16,88	16,09	16,70	15,30
Reinheitsquotient	74,8	78,5	75,6	82,5
Erfolgte Erhöhung der Reinheit	0,0	0,79	0,18	1,58
Erfolgte Erhöhung der Reinheit für 100 Nichtzucker	0,0	18,6	4,42	37,1
Farbe	—	3 (gelb)	1 (ganz schwarz)	2 (gelb)

Die durch Kalk erfolgte Reinigung ist also doppelt so gross, wie diejenige durch Bleihydrat und neunmal grösser als jene durch Zinkhydrat. Da das Atomgewicht des Bleioxydhydrates mehr als dreimal grösser ist als dasjenige des Zinkhydrates, so würde sich der Unterschied in der Wirkung dieser 2 Körper vielleicht

theilweise aus diesem Umstande erklären lassen. Die geringe Scheidungswirkung dieser beiden Stoffe liegt einfach in der äusserst geringen Löslichkeit derselben, welche es verhindert, dass sie sich durch doppelte Umsetzung mit den organischen und mineralischen Stoffen verbinden.

Wirkung der Elektrolyse auf die stickstoffhaltigen Verbindungen des Rübensaftes. Die Bedingungen der Elektrolyse waren folgende:

Zinkelektroden.

J	= 0,875 Amp.
E	= 8,6 Volt
δ	= 4,30 Amp.
Q	= 787,5 Coulombs
Temperatur	= 80°
Dauer	= 15 Minuten.

Bleielektroden.

J	= 0,875 Amp.
E	= 8,5 Volt
δ	= 4,30 Amp.
Q	= 787,5 Coulombs
Temperatur	= 80°
Dauer	= 15 Minuten.

Platinelektroden.

J	= 1,25 Amp.
E	= 8,3 Volt
δ	= 3,25 Amp.
Dauer	= 3 Std. u. 45 Min.
Temperatur	= 90°
Q Gesammtverbrauch .	= 16875 Coulombs
Q_1 Verbrauch für 100 cc	= 2812 „

Um einen Vergleich zu haben, destillirte man 100 cc Rohsaft, welche zu 600 cc mit Wasser verdünnt waren, bei Gegenwart von 100 cc Aetzkalilauge. Das aufgefangene Ammoniak wurde in sämmtlichen Versuchen auf 100 cc des ursprünglichen Saftes umgerechnet.

	Ammoniak auf 100 cc
Elektrolyse mit Zink:	
Elektrolysirter und nicht filtrirter Saft .	0,0892 g
„ „ filtrirter „ .	0,0798 g
Elektrolyse mit Blei:	
Elektrolysirter, nicht filtrirter Saft . . .	0,0890 g
„ filtrirter „ . . .	0,0794 g
Elektrolyse mit Platinelektroden . . .	0,091 g
Ursprünglicher, nicht elektrolysirter Saft	0,093 g

Aus diesen Versuchen folgt, dass die Natur der Elektroden keinen Einfluss auf die Abspaltung von Ammoniaksalzen ausübt. Die Zersetzung von Eiweissstoffen und die Reduction von Nitraten, welch letztere hier noch zweifelhaft, rührt in vorliegendem Falle von der Einwirkung des Aetzkalis auf die ungelösten Bestandtheile her, indem zwischen den Resultaten mit filtrirtem und nicht filtrirtem Safte sich deutlich Differenzen zeigen.

Wirkung der Elektrolyse auf das Pectin.

1 g aus gefrorenen Rüben gewonnenes reines Pectin wurde in 100 cc Wasser mit Platinelektroden elektrolysirt. Es entstand kein Strom; man machte die Lösung mittels einiger Tropfen Salzsäure sauer und erhielt:

J	= 0,75 Amp.
E	= 7,6 Volt
ϑ	= 1,95 Amp.
Q Gesammtverbrauch .	= 3600 Coulombs
Q_1 Verbrauch für 100 cc	= 1800 „
Temperatur	= 90°
Dauer	= 1 Std. u. 20 Min.

Es bildete sich in geringer Menge ein leichter Schaum. Die Lösung, die früher zäh und etwas trübe war und Kupferlösung nicht reducirte, wurde leichtflüssig und klar und gab mit Fehling'scher Lösung einen Kupferoxydulniederschlag. Dieser Niederschlag war jedoch weniger roth und weniger körnig, als der Niederschlag, welchen Invertzucker erzeugt. Der in 50 cc bestimmte Trockenrückstand war stark gefärbt, trotzdem die Temperatur 100° nicht überstieg; in diesem Rückstande wurde um 0,170 g weniger Pectin gefunden, als ursprünglich vorhanden war, es sind somit 17 Proc. Pectin verschwunden; der Rest hat sich in Metapectinsäure und in Scheibler's Pectinzucker verwandelt. In welchem Maasse die Elektrolyse hierzu beigetragen hat, ist schwer zu schätzen, da die Wärme und die zugesetzte Säure ebenfalls eine Rolle hierbei spielen. Eine unaufgeklärte Thatsache ist es, dass das Pectin eine grosse Widerstandsfähigkeit besitzt und sich dasselbe, ebenso wie das Asparagin, unter den Bedingungen wie sie im Grossen angewandt werden können, der elektrolytischen Zersetzung entziehen wird.

Wirkung der Elektrolyse auf Dextran. Es wurde versucht, eine Lösung von 26 Proc. ursprünglich reinen Zuckers, welche sich seit zwei Jahren in schleimiger Gährung befand und in welcher durch Alkohol ein reichlicher Niederschlag hervorgerufen wurde, zu elektrolysiren. Bekanntlich ist nach den Untersuchungen von A. Bechamps die Zusammensetzung dieses Schleimes mit derjenigen des Dextrans von Scheibler identisch. Wie im vorhergehenden Falle (d. i. beim Pectin) war der Widerstand so gross, dass ein Strom nur unter der Bedingung hervorgerufen wurde, dass die Lösung angesäuert oder alkalisch gemacht wurde. Die Bleielektroden waren nach einer Stunde und in einer mit Natriumcarbonat alkalisch gemachten Lösung nicht angegriffen worden. Wie in den vorhergehenden Fällen schliesst man daraus, dass das Dextran und die ihm ähnlichen Stoffe nicht elektrolysirt werden.

Elektrolyse von Schlempen des Entzuckerungsbetriebes wurde versucht (Z. Elektr. 1896, 573). Die Versuche ergaben, dass eine wesentliche Verbesserung des Kaliumcarbonats der Schlempen durch den elektrischen Strom hauptsächlich auf Kosten des Chlorkaliums wohl möglich ist; die Anwendung der Elektricität wäre indess in ihren Kosten weit über die erzielte Verbesserung hinausgegangen. (Z. angew. 1896, 325.)

Neue Bücher.

F. Ahrens: Handbuch der Elektrochemie. (Stuttgart, F. Enke.)

Verf. versucht, eine Chemie auf elektrischer Grundlage aufzubauen; er will zugleich ein Lehrbuch und ein Handbuch bieten.

Er bespricht auf 171 Seiten die Stromquellen, elektrischen Grössen und elektrolytischen Gesetze; dann folgt die Anwendung der Elektricität zur Analyse und zur Gewinnung anorganischer und organischer Stoffe. Verf. hätte zwar hin und wieder etwas kritischer in der Auswahl sein können, da einige der ausführlicher beschriebenen Apparate unbrauchbar sind, doch schadet dieses Zuviel nicht ernstlich. Jedenfalls ist dieses Handbuch der angewandten Elektrochemie unter den bis jetzt erschienenen ähnlichen elektrochemischen und elektrometallurgischen Büchern am meisten zu empfehlen.

E. F. Dürre: Ziele und Grenzen der Elektrometallurgie. (Leipzig, O. Leiner.) Pr. 20 M.

Verf. bespricht zunächst sehr kurz die Elektrolyse im Allgemeinen; mit dieser Darstellung ist Ref. nicht einverstanden. Sehr beachtenswerth ist dagegen der besondere Theil, in welchem die Herstellung der einzelnen Metalle eingehend besprochen wird. Wenn hier auch die Grenzen der Elektrometallurgie vielleicht etwas zu eng gezogen werden, so ist doch andererseits diese Warnung vor den übertriebenen Hoffnungen mancher Elektrometallurgen wohl am Platze. Lobend zu erwähnen sind auch die beigegebenen Figuren und farbigen Tafeln.

K. Elbs: Die Accumulatoren. 2. Aufl. (Leipzig, J. A. Barth.)

Verf. bespricht auf 46 Seiten Wirkungsweise, Leistung und Behandlung der Accumulatoren; die kleine Schrift ist recht gut.

J. Kratter: Der Tod durch Elektricität. (Leipzig, F. Deuticke.) Pr. 7 M.

R. Lüpke: Grundzüge der Elektrochemie auf experimenteller Basis. 2. Aufl. (Berlin, Julius Springer.) Pr. 3,60 M.

Verf. bietet in klarer, leicht verständlicher Form die Grundzüge der Elektrochemie. Das kleine Buch ist nicht nur Studirenden, sondern auch besonders den Chemikern zum Selbststudium zu empfehlen, welche bereits praktisch thätig sind und sich über den heutigen Stand der Elektrochemie unterrichten wollen.

B. Neumann: Die Elektrolyse als Hilfsmittel in der analytischen Chemie. (Halle a. S., W. Knapp.) Pr. 2 M.

Eine für analytische Laboratorien empfehlenswerthe kritische Zusammenstellung der elektrolytischen Methoden; die Angabe der verschiedenen Quellen ist besonders bemerkenswerth.

P. Schoop: Die Secudär-Elemente. (Halle, W. Knapp.) Pr. 8 M.

Auf „Grundlage der Erfahrung" beschreibt der Verf. in diesem 3. Bande seiner Secundärelemente (vgl. J. 1895 S. 391) den Zink-Kupfer-Sammler und den Zink-Blei-Sammler nebst Verwendung von Accumulatoren für Eisenbahnwagenbeleuchtung und Strassenbahnwagen. Je mehr die Elektricität auch für die Chemiker wichtig wird, um so mehr verdienen die Accumulatoren — und somit besonders diese empfehlenswerthe Arbeit — ihre Beachtung.

S. P. Thompson: Mehrphasige elektrische Ströme und Wechselstrommotoren; deutsch von K. Strecker. (Halle, W. Knapp.)

Das Buch ist aus Vorträgen entstanden, welche für den Gebrauch von Studenten und Ingenieuren zusammengestellt sind. Die vorliegende deutsche Bearbeitung zeichnet sich durch klare Darstellung aus und kann auch Chemikern zum Studium empfohlen werden.

S. P. Thompson: Die dynamoelektrischen Maschinen. (Halle, W. Knapp.)

Das vorliegende 1. Heft der 5. Auflage dieses empfehlenswerthen Buches ist von K. Strecker und F. Vesper besorgt. Nach dem vollständigen Erscheinen desselben wird darauf zurückgekommen.

IV. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie; unorganisch.

Schwefligsäure, Schwefelsäure.

Kupferhaltigen Schwefelkies von einer neu erschlossenen spanischen Grube, bezeichnet als „Pyrit St. Mardy Tinto Santarossa", zeigte nach E. Bänziger und G. Lunge (Z. angew. 1896, 421) folgende Zusammensetzung:

Feuchtigkeit	0,85
Unlösliches	5,20
Schwefel	43,87
Eisen	42,12
Arsen	1,09
Antimon	2,15
Kupfer	3,17
	98,45

Der in den Zügen über einem Pyritofen gesammelte Flugstaub enthielt:

Schwefel (frei)	0,13 Proc.
„ (als Sulfid)	1,48
SO_3 (als freie Schwefelsäure und Sulfate) .	16,31
Arsentrioxyd	69,07
Antimontrioxyd	1,68
Kupferoxyd	0,14
Eisensesquioxyd	2,03
Sand	2,65
Wasser, Spuren anderer Körper und Verlust	6,51

Kiesröstofen. R. Hasenclever (Chem. Ind. 1895, 493) hat die durch Fig. 98 bis 101 (S. 356) erläuterte Einrichtung durchaus bewährt befunden. Die Luft tritt unter die Roststäbe in den Ofen ein, und wird die durch das Rösten des Kieses sich entwickelnde schweflige Säure bei *h* zum Gloverthurm weitergeführt. Soll ein Schwefelkiesofen frisch beschickt werden, so entfernt man zunächst die Abbrände, indem man die Roststäbe hin- und herbewegt, wie dies in Lunge's Handbuch der Sodaindustrie und an vielen anderen Orten eingehend beschrieben ist. Wenn es die Verhältnisse gestatten, ist es bequem, die ausgebrannten Schwefel-

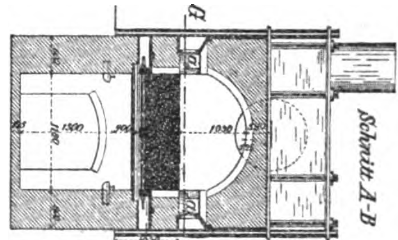


Fig. 98.

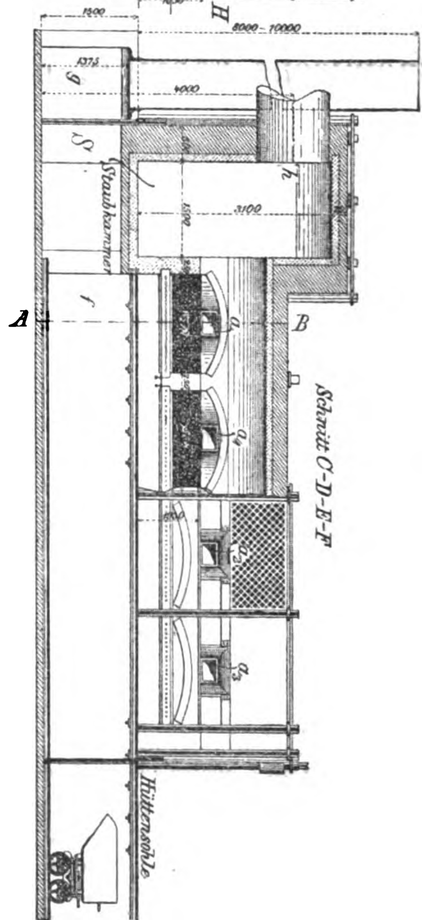


Fig. 99.

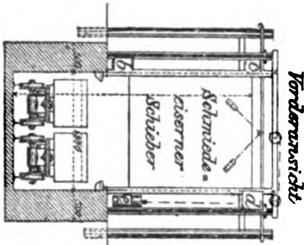


Fig. 100.

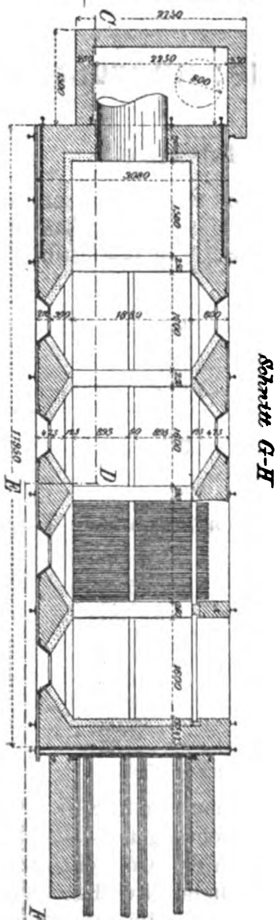


Fig. 101.

kiese in Kippwagen fallen zu lassen, welche sich unter den Röstöfen bebefinden. Gestatten es die Räumlichkeiten nicht, solche Kanäle anzubringen, so empfiehlt es sich, flache Wagen auf den Schinen *i* und *k* unter

die Roststäbe zu schieben und diese dann unter dem Ofen fortzuziehen. Die Entfernung der Rückstände ist auf diese Weise bequemer, als wenn man sie unter dem Ofen fortziehen muss. — Wenn aus einer Abtheilung der ausgebrannte Kies entfernt ist, so schliesst man den Schieber *b c d e* (s. Vorderansicht) und öffnet den Schieber *S* im Kanal *g f*, der sich hinter dem Kiesofen befindet und am besten zu einem Schornstein führt, in welchen keine Feuerungen einmünden und der nur so hoch zu sein braucht, dass die Mündung das Dach der Rösthütte überragt. Durch das Oeffnen des Schiebers ist der Raum unter den Röstöfen durch den Kanal *f g* mit dem Schornstein verbunden. Die Luft, welche durch den nicht luftdicht schliessenden Schieber *b c d e* unter die Roststäbe tritt, wird dann theilweise durch den Kanal *g f* in den Schornstein gesogen und der Schwefelkies brennt so langsam, dass aus den entsprechenden Arbeitsthüren *a* oder a_1 a_2 a_3 keine schweflige Säure austritt. Zwei Arbeiter werfen gleichzeitig Schwefelkies auf die glühende Erzschicht, breiten dieselbe möglichst aus, verschliessen die Arbeitsthüren wieder, lassen den Schieber *S* sinken, ziehen den Schieber *bcde* wieder in die Höhe und die Entwickelung von schwefliger Säure nimmt wieder ihren Fortgang. Sie wird um so regelmässiger sein, je mehr Abtheilungen ein Schwefelkiesofen hat.

Eisenoxydul aus Kiesabbränden soll nach W. Mills (D. R. P. Nr. 86589) als Malerfarbe oder in der Pharmacie verwendet werden. Man lässt die Abbrände über ein Sieb gehen, um Steine o. dgl. zu entfernen, mahlt dieselben fein, mischt mit Eisenpulver und glüht unter Luftabschluss. Enthalten die gerösteten Pyrite nur geringe Mengen von Kieselsäure und Schwefeleisen, so kann man dieselben zur Herstellung von Eisenoxydul benutzen, welches als Malerfarbe (Schwarz) benutzbar ist. Nachdem die abgesiebten und gemahlenen Pyritabbrände mit amorphem, metallischem Eisen gemischt sind, werden dieselben unter Luftabschluss zu Rothglut erhitzt. Die Menge des anzuwendenden Eisens hängt von dem Gehalt der Masse an Eisenoxyd und Eisenoxyduloxyd ab. Diese beiden Oxyde werden durch Eisen zu Eisenoxydul reducirt, jedoch erfordert das letztere eine viel höhere Temperatur als das erstere. Sobald Eisenoxydul in praktisch reinem Zustande gewünscht wird, wie solches z. B. für pharmaceutische Zwecke erforderlich ist, wird das in beschriebener Weise erhaltene unreine Eisenoxydul in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Natronlauge gefällt, der Niederschlag getrocknet und mit Eisen reducirt. (Vgl. Z. angew. 1896, 612.)

Herstellung von Schwefelsäure ohne Bleikammern. Nach A. Staub (D. R. P. Nr. 88784) werden die vom Kiesofen kommenden Gase gemischt mit Luft unten in die mit den Contactkörpern vollständig gefüllten Räume eingeführt, während man von oben Salpetersäure enthaltende Schwefelsäure, Schwefelsäure und Wasser entgegenrieseln lässt. Der erforderliche Zusatz von Salpetersäure kann an jeder passenden Stelle bewirkt werden. Die Speisung der Räume wird so eingerichtet, dass, so lange ein Ueberschuss von schwefliger Säure vor-

handen ist, diese in den ersten Räumen durch herabfliessende, salpetrige Säure enthaltende Schwefelsäure oxydirt wird und Schwefelsäure bildet, wobei die herabrieselnde Säure sich weiter concentrirt. Die Bildung der Schwefelsäure setzt sich dann in dem mit Wasser bespülten Raum fort, so dass schwächere, schweflige Säure enthaltende Schwefelsäure entsteht. Ist in dem Gasgemisch die salpetrige Säure vorherrschend, dann wird der nächste Raum mit der eben erhaltenen Säure berieselt. Die herabfliessende Säure bringt den Rest der schwefligen Säure zur Reaction, indem sie sich wieder durch die neu entstandene Schwefelsäure verstärkt und dadurch die Eigenschaft erhält, gleichzeitig die aus dem Process hervorgehende überschüssige salpetrige Säure zurückzuhalten, was im letzten Raum unter weiterer Concentration zum Abschluss gebracht wird. Die Concentration in diesen Räumen ist derart, dass sie von der Mitte nach aussen hin zunimmt, dass also in den mittelsten Räumen, bezw. in der Mitte die Säure am schwächsten ist und die Endräume, bezw. die Enden die stärkste Säure liefern. Es soll bei diesem Verfahren eine bedeutend geringere Wärmeentwickelung stattfinden, so dass die Gase ein geringeres Volumen einnehmen, und die Concentration der gebildeten Schwefelsäure schneller vorschreitet. — Die Thürme A_1 A_2 (Fig. 102 u. 103) sind mit säurebeständigen Contactkörpern vollständig gefüllt und so mit einander verbunden, dass die Gase unten ein- und oben austreten. Die von dem Schwefel- oder Kiesofen kommenden Gase treten zunächst

Fig. 102.

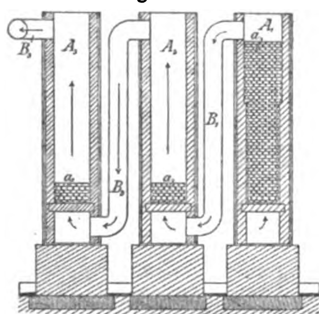
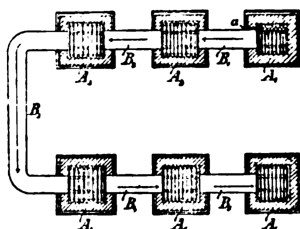


Fig. 103.



unten in den Thurm A_1 ein. Durch die möglichst dichte Füllung mit den Körpern a werden die Gase gezwungen, sich langsam in dem Thurme nach oben zu drängen, wobei die Molecüle möglichst nahe an einander gebracht werden und die chemische Reaction leichter eingeleitet wird. Sind die Gase in dem oberen Theil des Thurmes A_1 angelangt, dann ziehen sie durch die Röhre B_1 nach unten und treten von unten in den zweiten Thurm A_2 ein, drängen sich wieder durch die Contactkörper a nach oben und gelangen dann durch B_2 in den unteren Theil des dritten Thurmes A_3, u. s. f. durch alle Thürme. Von oben herab wird der Apparat mit Schwefelsäure und Wasser zweckentsprechend berieselt.

Der nöthig werdende Zusatz von Salpetersäure kann an jeder passenden Stelle des Apparates bewirkt werden. Es fliesst so aus den ersten und letzten Thürmen die stärkste Säure ab, während die in der Mitte liegenden Thürme die schwächste Säure liefern. Die Stärke der Säure ist ungefähr derart, dass am Fusse des ersten Thurmes eine Säure vom höchsten specifischen Gewicht abläuft und die Stärke sich dann nach der Mitte zu verringert. Die folgenden Thürme liefern dann wieder Säure von einem höher werdenden specifischen Gewicht. — Die Füllung der Thürme besteht zweckentsprechend aus oben mit einer Schale versehenen Körperchen, deren Aussenmantel geriefelt ist. Auch kann man die in Fig. 104 gezeigten Röhrchen anwenden, die im Innern mit schräg und versetzt angeordneten Querwänden oder mit einer Spirale versehen sind.

Fig. 104.



Herstellung von Schwefelsäure. Nach F. Benker (D. R. P. Nr. 88368) dürfen die in den Gay-Lussac-Thurm eintretenden Gase keine Untersalpetersäure enthalten, da Schwefelsäure von 60° B. fast gar keine Untersalpetersäure aufnimmt. Die Einführung von Schwefligsäure in den Thurm ist wirkungslos, da in dem Gay-Lussac-Thurm die gewünschte Reaction der Schwefligsäure auf Untersalpetersäure nicht eintritt, da zu dieser Reaction die Mitwirkung von Wasserdampf nothwendig ist, letztere aber wegen der nothwendigen Anwesenheit der hochgradigen (60°) Schwefelsäure im Gay-Lussac-Thurm nicht eintreten kann. Es soll nun die Untersalpetersäure bereits vor den Gay-Lussac-Thürmen thatsächlich in Salpetrigsäure, welche alsdann in den letzteren mit Leichtigkeit von der herabrieselnden starken Schwefelsäure absorbirt wird, bereits im letzten Theil des Kammersystems durch Zuleitung von Schwefligsäure unter den erforderliehen Umständen umgewandelt werden, weil hier die Bedingungen für diesen Zweck leicht vorhanden sind, bezw. sich mit grösster Leichtigkeit schaffen lassen, und weil hierdurch auch im Gegensatz zu den eben besprochenen Vorschlägen die Bleiwände der Hinterkammer, bezw. des letzten Kammertheils vor Angriffen durch Untersalpetersäure geschützt werden. Wenn man also feuchte Schwefligsäure in geeigneter Menge in die letzte Bleikammer oder in den letzten Theil einer vor den Gay-Lussac-Thürmen angeordneten grossen Kammer einleitet und bei geeigneter Temperatur, die im Allgemeinen um nicht weniger als 15° die umgebende Temperatur übersteigen, aber auch nicht zu hoch sein darf, in Gegenwart der miteingeleiteten Feuchtigkeit wirken lässt, so verschwinden die aus dem Thurm entweichenden braunen Dämpfe sofort, und der Gehalt der aus dem Gay-Lussac-Thurm abfliessenden Säure an Nitrose wächst ganz bedeutend; die Untersalpetersäure ist in Salpetrigsäure umgewandelt worden, welche von 60gradiger Schwefelsäure leicht absorbirt wird.

Gloverthurm bespricht F. Lüty (Z. angew. 1896, 645). Früher hat man vielfach Quarz als Füllmaterial angewendet; später wurde fast

allgemein eine Füllung von säurefesten Normalsteinen oder Platten eingeführt, bis schliesslich Ende der siebziger Jahre die Füllung mit dünnwandigen säurebeständigen Cylindern empfohlen wurde, die jetzt auf fast allen grösseren Werken bevorzugt wird. Während bei der Quarzfüllung anfänglich etwa 12 bis 15 Proc. des Raumes im Gloverthurm für die Aufnahme von Gas frei war, welcher Raum sich durch die eintretende Verschlammung sehr bald auf weniger als 10 Proc. reducirte, konnte man bei einer technisch richtig construirten Steinfüllung schon etwa 35 Proc. des Thurmraumes nutzbar machen. Erst durch die richtig construirte Cylinderfüllung gelang es, beinahe 58 Proc. des Thurmraumes für die Aufnahme von Gas nutzbar zu machen. Diese grosse Aufnahme von Gas kann aber nicht allein die gute Wirkung des Thurmes sichern, es kommt vielmehr auch darauf an, diese Gasmengen mit möglichst vielen nassen Flächen in Berührung zu bringen. Berücksichtigt man nun, dass die heissen Gase, die mit etwa 350 bis 400° in den Thurm eintreten, starke Neigung haben, in gerader Richtung aufzusteigen, so wird es klar, dass nur solche Flächen für den Gloverthurm als nutzbare bezeichnet werden können, welche sich beständig berieseln lassen und von den aufsteigenden Gasen immerwährend bestrichen werden. Hierdurch wird es klar, dass grosse wagerechte Flächen im Glover vermieden werden müssen, weil ihre oberen feuchten Theile nicht von den Gasen getroffen werden, ihre unteren von den Gasen theilweise berührten Theile dagegen nicht beständig berieselt werden können. Aus diesen Gründen ist das Aussetzen der Thürme mit Normalsteinen zu verwerfen. Auch erscheint es sehr zweifelhaft, ob die neuerdings empfohlenen Vertheilungskegel (vgl. Z. angew. 1896, *58) den gewünschten Erfolg im Gloverthurm haben werden, weil sie den Weg des aufsteigenden Gases unnütz erschweren, den Zug des Thurmes also hemmen, andererseits aber ein grosser Theil ihrer Flächen nicht berieselt werden kann (Fig. 105 und 106). Nur bei Cylindern war es möglich, die unteren Flächen so zu construiren, dass

Fig. 105.

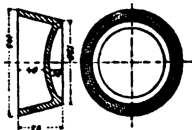
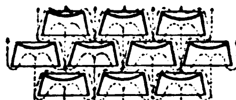


Fig. 106.



die an beiden Seiten herunterrinnende Flüssigkeit nach unten zusammenströmt, sich also unten vereinigt. Dadurch werden grosse Flüssigkeitsmengen in sehr weitgehender Vertheilung den aufsteigenden Gasen entgegengeführt, so dass im ganzen Ausbau nur Flächen zu finden sind, die beständig durch neue Säure benetzt und immerwährend von den heissen Gasen bestrichen werden. Die wagerechten Flächen sind auf ein Minimum reducirt und den aufsteigenden Gasen werden nicht unnütze Hindernisse in den Weg gelegt (Fig. 107 und 108). Man darf aber nicht

annehmen, dass die Cylinderfüllung ohne Weiteres günstige Resultate liefern müsse. Manche sind nach Einführung der Cylinderfüllung enttäuscht worden, und noch heute gibt es gut geleitete Schwefelsäurefabriken, in welchen man von Cylinderfüllung nichts wissen will, weil man damit schlechte Resultate erzielt hat. — Die Füllung des Gloverthurmes soll so beschaffen sein, dass sie den Gasmengen entsprechend

Fig. 107.

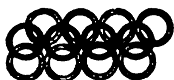


Fig. 108.



grosse Mengen Säure aufnehmen kann. Daraus ergibt sich, dass die Flächen der Füllung möglichst rauh sein müssen, um grosse Mengen Flüssigkeit aufnehmen zu können. Wollte man, wie dieses vielfach geschehen ist, Cylinder mit glasirten Flächen verwenden, so würde die von oben zugeführte Flüssigkeit von den glasirten Flächen sehr schnell nach unten ablaufen, ohne diese dauernd zu benetzen und ohne dem aufsteigenden Gase genügend lange Zeit zur Einwirkung zu lassen. Werden ferner Cylinder so in Thürme gesetzt, dass sich ein System von geraden Röhren ergibt, so werden die heissen Gase zu rasch nach oben steigen und wieder nicht Zeit zur Einwirkung auf die Flüssigkeit haben. In beiden Fällen muss die Concentrationsfähigkeit des Thurmes in bedeutendem Maasse leiden. Lüty lässt seit 1885 Cylinder verwenden, die bei einem Durchmesser von 160 mm eine Höhe von 120 mm und eine Wandstärke von 20 mm haben. Dieselben sind so construirt, dass, wenn man auf die Mitte von drei Cylindern einen Cylinder setzt (wie in Fig. 107 und 108) und daran die anderen Cylinder anschliesst, man stets findet, dass ein Cylinder drei andere überdeckt. Ueber und unter jedem Cylinder bilden sich dadurch 4 kleinere Oeffnungen, welche gerade gross genug sind, um ein Verschlammen des Thurmes zu verhindern. Dadurch werden die Gase, welche sich in einem Cylinder vereinigen, gezwungen, sich in 4 Oeffnungen über jedem Cylinder zu vertheilen, um im nächsten Cylinder wieder vereinigt zu werden. Da auf den steigenden Meter etwa 8 Lagen dieser Cylinder kommen, so müssen sich die aufsteigenden Gase auf jeden Meter Höhe etwa 8mal theilen und wiedervereinigen; die Theilung selbst erfolgt durch die schmalen unteren Flächen der Cylinder, an welchen sich die meiste Flüssigkeit ansammelt, um abzutropfen oder abzurieseln. Die Säure läuft zum Theil an den Cylinderwänden abwärts, wo sie an den rauhen Wandflächen haftet, zum Theil tropft sie auf die Oberkante der folgenden Lagen, wo sie theilweise zerstäubt wird oder herunterrieselt. Dass es auf diese Weise möglich wird, die aufsteigenden Gase hundertfach zu trennen und wieder zu vereinigen, wobei dieselben stets aufs Neue mit der herunterlaufenden Flüssigkeit in feinster Vertheilung in Berührung kommen, dürfte einleuchtend sein; dass aber bei derartigen Cylindern mit rauhen Wandflächen weit mehr als das Zehn-

fache an Flüssigkeit im Thurme aufgenommen werden kann, wie bei glasirten Cylindern, kann durch einen Versuch leicht festgestellt werden. Durch das wiederholte Theilen und Zusammenführen der Gase wird deren zu schnelles Aufsteigen verhindert und die denkbar grösste Berührung mit den nassen Flächen der Füllung herbeigeführt. Es ist gewiss, dass an das Füllmaterial im Gloverthurm sehr hohe Anforderungen gestellt werden, und da die Säure alle Silicate mehr oder weniger rasch zerstört, so hat es keinen Werth, ein wenig säurebeständiges Material im Gloverthurm anzuwenden, oder ein Material zu nehmen, welches an und für sich nicht säurebeständig ist, sondern nur durch eine Glasur gegen die Einwirkung der Säure geschützt ist. Die Glasur als leicht schmelzbares Silicat kann nur eine verhältnissmässig kurze Zeit einen Schutz gegen die Einwirkungen der Säure gewähren, dann aber wird die Zerstörung der Füllung mit Schnelligkeit vor sich gehen. Nur ein Material von hoher Säurebeständigkeit, bei sehr hoher Hitze bis zur Sinterung gebrannt, bietet die weitgehendste Sicherheit gegen eine vorzeitige Zerstörung der Gloverfüllung. Häufig liegt aber nicht die Schuld an dem Material, welches zur Verwendung kam, sondern an der Behandlung, welche der Gloverthurm erfahren hat. Auch im Gloverthurm wird das beste Material zerstört werden, wenn die Behandlung unrichtig ist; es ist unmöglich, ein Füllmaterial herzustellen, welches unbegrenzt lange hält. Es liegt auf der Hand, dass einem Temperaturwechsel in erster Linie die Zerstörung des Füllmaterials zuzuschreiben ist. Da das säurefeste Material ein sehr schlechter Wärmeleiter ist, so erwärmt sich dasselbe nur langsam, kühlt sich aber auch nur sehr langsam wieder ab. Nun ist es beim Betrieb des Gloverthurmes häufig nothwendig, den Schlamm aus dem Thurm zu spülen, besonders wenn mit Feinkies gearbeitet wird und die Flugstaubkammern nicht sorgfältig genug angelegt sind. In den meisten Fällen soll der Betrieb keine längere Unterbrechung erfahren, und es kommt dann häufig genug und besonders im Winter vor, dass ein Thurm, der in seinem Innern theilweise noch über 200° hat, mit Wasser von einigen Graden ausgewaschen wird. Durch eine solche Behandlung wird auch das beste Material sehr stark angegriffen, seine vorzeitige Zerstörung ist dann nicht auf die chemischen Einflüsse, sondern vorwiegend auf physikalische Einwirkungen, Zerstörung durch zu schroffen Temperaturwechsel, zurückzuführen. In Folge dieses schroffen Temperaturwechsels bilden sich unzählige feine Risse und Sprünge, die dann sehr bald ein Zerfallen des ganzen Materials herbeiführen. Man muss daher bei der Behandlung des Gloverthurmes, sowohl bei der Inbetriebsetzung, als auch bei der Ausserbetriebsetzung und vor allen Dingen beim Ausspülen desselben, zu schroffe Temperaturwechsel möglichst vermeiden und Erwärmung wie Abkühlung nur allmählich herbeiführen. Wird eine Ausspülung nothwendig, so muss man die Flüssigkeit zum Spülen so wählen, dass der Unterschied zwischen ihrer Temperatur und derjenigen der Thurmfüllung nicht zu gross ist, was sich durch Verwendung von warmem Wasser oder warmer Säure und längere Abkühlung

des Thurmes auch ganz gut möglich machen lässt. — In einer grösseren rheinischen Fabrik hat man das Ausspülen der Gloverthürme ganz in den Betriebsplan eingereiht, indem man alle 14 Tage zur selben Zeit eine grössere Menge Säure sehr schnell durch den Thurm laufen und in besonderen Kästen am Fusse desselben absetzen und klären lässt. Diese Einrichtung soll sich sehr gut bewährt haben, da in jedem einzelnen Falle nur sehr wenig Schlamm zu entfernen ist. — Selbst nicht allzulange Stillstände können einen recht unheilvollen Einfluss auf das Füllmaterial des Thurmes ausüben. Vor 2 Jahren entnahm Lüty einem seit 4 Jahren im Betriebe befindlichen Gloverthurme einige vollkommen unversehrte Cylinder, um zu sehen, wie dieselben sich an freier Luft verhalten würden. Die Cylinder zeigten äusserlich noch keinerlei Spuren von Angriff, das Material war hart und klingend. Die frischen Bruchflächen, welche das Glas schnitten, waren sehr sauer, ein Beweis, dass im Laufe der Jahre die Säure selbst das durch und durch gesinterte Material durchdrungen hatte. Schon nach 3 Wochen waren die Cylinder vollkommen zerfallen, während der Gloverthurm auch heute noch vollkommen zur Zufriedenheit functionirt. Es ist nur anzunehmen, dass die im Innern der Cylinder befindliche starke Säure Wasser angezogen und in Folge ihrer Volumenvermehrung eine mechanische Zersprengung des Materials hervorgerufen hat. Jedenfalls zeigte die zerfallene Masse keine schwefelsaure Thonerde. Stillstände von Gloverthürmen in gleicher Dauer sind aber bei Kammerreparaturen kaum zu vermeiden. Man hat in solchen Fällen dafür zu sorgen, dass keine Circulation der Luft im Thurm stattfindet, darf vor allen Dingen den Thurm nicht beim Beginn des Stillstandes ausspülen. — In den beiden Büchern von Lunge und Jurisch über die Schwefelsäurefabrikation wird die Füllung eines Gloverthurmes in einer Weise beschrieben, wie sie wohl heute in Deutschland nicht mehr zur Ausführung gelangt. Es wird daher, unter Hinweis auf die nachstehende Skizze die Art und Weise beschrieben, wie man heute am zweckmässigsten einen Gloverthurm im Inneren aussetzt. Verwendet werden dabei nur Formsteine aus hochsäurefestem Material, wie früher erwähnt. Als Beispiel ist ein runder Gloverthurm von 3 m Durchmesser genommen, wie er heute bei grösseren Systemen gewöhnlich üblich ist (Fig. 109 bis 111, S. 364). Der Boden des Thurmes wird mit einer doppelten Lage säurefester Plättchen von 200 × 200 × 70 mm Grösse belegt und so gegen den Angriff der Säure geschützt. Die Seitenwände werden nunmehr bis zur unteren Kante des Rostes mit grossen Radialsteinen von 360 mm Länge bekleidet, und zwar so, dass die Steine am Blei anliegen. Der im Innern verfügbare Raum hat noch einen Durchmesser von 2,280 m. In die Wandverkleidung baut man zugleich das Einlassstück für die Gase ein, welches aus 4 grossen Formsteinen besteht und die gleiche Stärke wie die Wandbekleidung hat. In das Einlassstück mündet das Gaszuleitungsrohr aus säurefestem Material, welches an der dem Thurm abgewendeten Seite mittels Mutterschrauben mit der eisernen Gaszuleitung verbunden wird. Zur Tragung der ganzen Füllung und zur Vertheilung der Gase

ist ein Rost aus säurefesten Platten und Säulen construirt. Die Säulen *S* sind 1400 mm hoch und haben einen Querschnitt von 200 ⨯ 200 mm. Auf diesen Säulen stossen die 500 mm hohen, 120 mm dicken Platten *P* zusammen, welche sich andererseits auf die seitliche Wandbekleidung

Fig. 109.

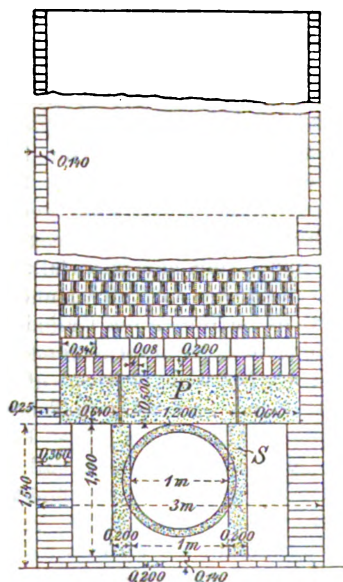
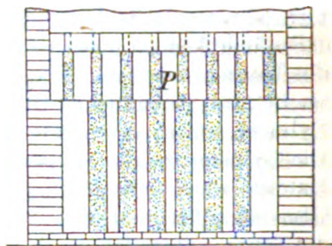


Fig. 110.



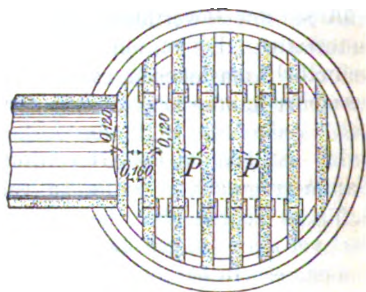
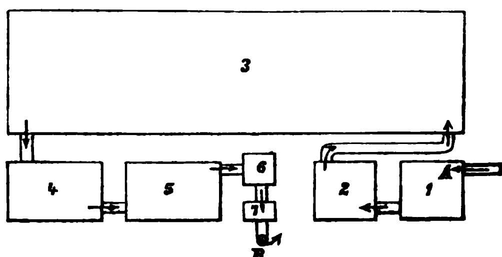


Fig. 111.

auflegen. Um eine seitliche Verschiebung der Platten zu verhindern, werden in die Zwischenräume auf den Säulen und der Wandbekleidung Steinwürfel gelegt. Die Zwischenräume der Platten sind 160 mm weit. Auf diese Plattenträger gibt man zuerst 2 Schichten Steine von 340 ⨯ 80 ⨯ 200 mm, welche so gestellt werden, dass sie im Verbande stehen, wie die Fig. 109 zeigt. Nachdem man nun noch 2 Schichten Normalsteine 250 ⨯ 125 ⨯ 60 hochkantig im Verbande aufgestellt hat, ist der Rost fertig. Der Rost selbst wird mit Radialsteinen von 250 mm Länge trocken hintermauert. Bei einer Totalhöhe des Thurmes von 10 m wird die Wandbekleidung in gleicher Stärke von 250 mm in Radialsteinen noch etwa 3,5 m über den Rost fortgeführt bis zur Höhe von etwa 6,250 m. Von hier aus bis zur Decke des Thurmes hat die Wandbekleidung nur noch eine Stärke von 140 mm. Der ganze Zwischenraum über dem Roste wird nun mit den früher erwähnten Cylindern regelrecht ausgesetzt, wie Fig. 107 u. 108 zeigen, bis zur Höhe des Gasableitungsrohres. Man erhält auf diese Weise einen Gloverthurm, welcher grosse Quantitäten Gas aufnehmen kann, sehr gut denitrirt und concentrirt und bei guter Behandlung eine sehr lange Zeit tadellos functionirt.

Anordnung der Schwefelsäurekammern. H. Niedenführ (Chemzg. 1896, 584) bestimmte die Production eines Bleikammersystems in Baku, welches ohne Glover und Gay-Lussac arbeitete. Kammer 1 und 2 haben 4,25 × 4,25 m Grundfläche und 6,55 m Höhe, Kammer 3 ist 8,5 m breit, 32 m lang und 7,1 m hoch, die 4. und 5. Kammer haben je 4,3 × 8,3 m Grundfläche bei 6,75 m Höhe; endlich folgen 2 mit Säureballons gefüllte Nachthürme, von denen der erste (Nr. 6 in der Fig. 112) 1,95 × 1,95, der zweite (Nr. 7) 1,95 × 1 m Grundfläche hat; beide sind je 6,35 m hoch. Als Rohmaterial wurde sicilischer Schwefel mit einem Gehalt von 97 bis 98 Proc. benutzt. Nachstehende Tabelle zeigt das Verhältniss der Production der einzelnen Kammern:

Fig. 112.



Nummer der Kammer	Kammerraum in cbm	Producirte Menge H_2SO_4 in k bei 1800 k Schwefelbeschickung	Producirte Menge H_2SO_4 in k bei 1895 k Schwefelbeschickung	Producirte Menge k H_2SO_4 für 1 cbm Kammerraum bei 1800 k Schwefelbeschickung	Producirte Menge k H_2SO_4 für 1 cbm Kammerraum bei 1895 k Schwefelbeschickung	Procente der Gesammtproduction bei 1800 k Schwefelbeschickung	Procente der Gesammtproduction bei 1895 k Schwefelbeschickung
1	118,3	336	385	2,84	3,23	6,65	7,2
2	118,3	337	382	2,85	3,22	6,65	7,2
3	1931,2	3694	3862	1,93	2,00	72,8	72,4
4	240,9	364	348	1,51	1,44	7,2	6,5
5	240,9	312	329	1,29	1,37	6,2	6,2
6 u. 7	36,5	28	30	0,77	0,82	0,5	0,5
Summe bez. Durchschn.	2686,1	5071	5336	2,24	2,42	100	100

Niedenführ schliesst daraus, dass es falsch wäre, wollte man, wie es Schertel thut, die Production jeder einzelnen Kammer an Säure aus der Differenz des Gehaltes an Schwefligsäure der in dieselbe ein- bezw. austretenden Gase bestimmen. Während die erste und zweite Kammer annähernd gleiche Leistungen zeigen, haben sich die der grossen dritten im Durchschnittswerthe nur um 50 Proc. verschlechtert. Die 4. und 5. Kammer endlich, denen schon völlig verdünnte Gase zugeführt werden, weisen nur um ein geringes weniger als die Hälfte der Productionsfähigkeit der ersten und zweiten auf. Die Zahlen Schertel's erklären sich nur dadurch, dass im Reactionsprocess sich in erster Linie die reagirenden Gase fortbewegen, während die inactiven von ihnen zurückgedrängt werden und sich bis zu einem gewissen Grade in den seitlich des Gasweges gelegenen sog. todten Theilen der Kammer anhäufen.

Concentration der Schwefelsäure bespricht E. Loew (Z. angew. 1896, 259). Vermögen drei verschiedene Kesselsysteme 7000 k Säure von 78 Proc. Monohydrat auf Säure von 92,5 Proc. zu verarbeiten und ergeben dabei Destillatsäuren von 10° Bé., 19,8° Bé. und 36,2° Bé., so produciren dieselben:

I —	5756 k	Säure	von	92,5	Proc.	und	1244 k	Destillat	von	10° Bé.	(10,9 Proc.)
II —	5560 k	„	„	„	„	„	1440 k	„	„	19,8° Bé.	(22,2 „)
III —	4941 k	„	„	„	„	„	2059 k	„	„	36,2° Bé.	(43,2 „)

Je nach ihrer Anlage besitzen aber Scheidewände die Wirkung, dass die Destillatsäure mehr oder weniger schwächer erhalten wird. Ohne weitere Berechnung ersieht man ferner, dass trotz geringerer Production bei Kessel II und III ein grösserer Wärmebedarf nöthig sein wird als bei Kessel I. Der Prentice-Apparat mit gewelltem Boden besitzt gegenüber einem anderen Kesselsystem mit gleich grosser ebener Heizfläche den Vorzug einer nicht unbeträchtlichen Platinersparniss, dann aber wirkt der gewellte Boden analog den frei eingesetzten Scheidewänden. — Die Umstände, durch welche es möglich ist, bei continuirlichem Betrieb die Vortheile der intermittirenden Arbeit zu erlangen, sind langgestreckte Kessel mit Scheidewänden, welche ein Mischen der Säure während der Concentration möglichst verhindern sollen. Völlig wird sich das aber auch bei der besten Einrichtung nicht erreichen lassen. An der Grenze ihrer Leistungsfähigkeit sind indessen die Platinapparate noch nicht angekommen; das zeigt der Siebert'sche Caskadenapparat, der alle Vorzüge der intermittirenden und continuirlichen Arbeit in sich vereinigt; leider scheinen seine Constructionsmängel unüberwindbar zu sein. — Dass durch heisse Luft eine Concentration der Schwefelsäure erfolgen kann, ist bekannt. Ist es möglich, diesen Process so zu führen, dass einerseits nur von Wasserdämpfen gesättigte Luft entweicht, andererseits die heisse concentrirte Säure abfliesst, dann ist diese Methode offenbar die beste und gestattet eine Wärmeausnutzung wie keine andere. Es ist dabei nicht nothwendig, beim Siedepunkt der Säure zu arbeiten, wie bei der Destillationsmethode. Mit trockener Luft kann auch bei niedriger Temperatur eine Concentration erreicht werden, so lange überhaupt die Säure bei der Operationstemperatur eine über Null liegende Spannung besitzt. Rationell ist dies aber nicht. Man wird möglichst nahe dem Siedepunkt der Säure arbeiten, da die Dampfspannung der Säure mit der Annäherung an die Siedepunktstemperatur in scharf ansteigender Curve wächst. Die Intensität der Concentrationsarbeit ist direct bestimmt durch die Differenz der absoluten und maximalen Dampfspannung der Luft einerseits und die Dampfspannung der Säure andererseits. Die Concentrationsarbeit ist bestimmt durch 1. die Grösse der Heizfläche, 2. die Quantität, Temperatur und Trockenheit der Luft, 3. den Strahlungs- und Leitungsverlust. — Loew macht zur Berechnung der Concentrationsarbeit nach dieser Methode folgende Annahmen: 1. die zu concentrirende Säure besitzt die Temperatur 20° und enthält 64,5 Proc. Monohydrat. 2. Der Concentrationsprocess wird so geleitet, dass einerseits die mit

Wasserdampf völlig gesättigte Luft bei 80° und 760 mm Spannung entweicht, andererseits die producirte 95,6proc. Säure bei ihrem Siedepunkt abfliesst. 3. Die Luft besitzt vor der Erhitzung 20° bei 760 mm Spannung. 4. Jeder Wärmeverlust durch Strahlung und Leitung ist ausgeschlossen. — Dann ist es möglich, die Wärmemenge zu berechnen, welche zur Darstellung von 100 k Säure von 95,6 Proc. Monohydratgehalt aus Säure von 64,5 Proc. nothwendig ist. Denn vernichtet man die Concentrationsarbeit: 1. kühlt die entweichende Luft auf 20° ab; 2. verdichtet allen Wasserdampf zu Wasser von 20°; 3. kühlt die concentrirte Säure von ihrem Siedepunkt auf 20° ab; 4. mischt darauf das Wasser und die concentrirte Säure und kühlt das erhaltene Gemisch (64,5proc.) wieder auf 20° ab, so ist die bei diesen Vorgängen auftretende Wärmemenge gleich der Concentrationsarbeit. Die unter der obigen Annahme theoretisch nothwendige Luftmenge ist durch Rechnung bestimmbar. Die Luft entweicht bei 80° und 760 mm Spannung völlig mit Wasserdampf gesättigt. Wasserdampf von 80° besitzt die Spannung 354,6 mm und die Dichte 0,00029088. Der Luft selbst kommt eine Spannung zu von 760 — 354,6 = 405,4 mm; ihre Dichte ist

$$\frac{405,4}{773 \times 760\,(1 + 0,00366 \times 80)} = 0,0005338.$$

1 cbm der Endgase setzt sich darum zusammen aus 290,88 g Wasser und 533,8 g Luft. Jedes Gramm zu verdampfendes Wasser fordert darum 1,835 g Luft. Schwefelsäure von 64,5 Proc. entspricht der Formel $H_2SO_4 + 3\,H_2O$, Moleculargewicht 152; Schwefelsäure von 95,6 Proc. hat die Formel $H_2SO_4 + {}^1/_4\,H_2O$, Moleculargewicht 102,5. — Um 152 g Schwefelsäure von 64,5 Proc. auf 95,6 Proc. zu concentriren, ist folgende Wärmemenge nöthig:

1.	49,5 × 1,835 g Luft von 20° auf 80°, zu erwärmen; 90,86 × 60 × 0,2389 = ...	1 302 w
2.	49,5 g Wasser von 20° in Dampf von 80°; (49,5 × 60) + (607 — 0,708 × 80) × 49,5 = ...	30 215
3.	102,5 g Schwefelsäure (95,6 Proc.) von 20° auf 299 zu bringen; 102,5 × 279 × 0,331	9 466
4.	Mischungswärme von $2^3/_4\,H_2O$ und $(H_2SO_4 + {}^1/_4\,H_2O)$ = .	9 800
	Summe	50 783 w

100 k Säure erfordern darnach 49 500 w. Wird der Concentrationsprocess so geleitet, dass unter sonst gleichen Annahmen wie oben, die Endgase das eine Mal bei 50°, das andere Mal bei 90° entweichen, so sind im ersten Fall 51 800 w, im zweiten 48 900 w erforderlich zur Darstellung von 100 k der concentrirten Säure. Enthalten die Endgase Kohlensäure — sind es also die Rauchgase einer Feuerung —, so erfahren die erhaltenen Werthe nur eine sehr geringe Aenderung. Unter der Annahme, dass Kohlenstoff zur Verbrennung gelangt und derselbe für 1 g 8080 w entwickelt, berechnet sich dann bei Endgasen von 80° und 760 mm Spannung ein Kohlenstoffverbrauch von 6,12 k für die Darstellung von 100 k der 95,6proc. Säure. Die Zusammensetzung

eines Cubikmeters der Endgase ist dann 290,88 g Wasser, 132 g Kohlensäure, 447 g Luft, d. h. die Endgase sind völlig mit Wasserdampf gesättigt und enthalten getrocknet 16,1 Volumprocente Kohlensäure. Wird ein Brennstoff angewandt, der neben anderen Verbrennungsproducten auch Wasser liefert, so ist dies natürlich für den Wärmebedarf ungünstig.

Zur Bestimmung des Arsens in roher Schwefelsäure destillirt G. Hattensaur (Z. angew. 1896, 130) mit Salzsäure und fällt im Filtrat das Arsen mit Schwefelwasserstoff.

Zur Bestimmung des freien Anhydrids in rauchender Schwefelsäure werden nach P. Dobriner und W. Schranz (Z. angew. 1896, 453) etwa 6 bis 8 g Oleum in Wasser gelöst; man fügt nun eine solche Menge abgewogenes reines kohlensaures Natron hinzu, dass nach dem Kochen und vollständigen Vertreiben der Kohlensäure noch etwa 3 bis 4 cc Normallauge zum Zurücktitriren erforderlich sind. Für diese 3 bis 4 cc kommen die Fehlerquellen, Ablesung, Titerstellung der Lauge, Ungenauigkeit der Bürette u. s. w. kaum in Betracht. Bei der Umrechnung des abgewogenen kohlensauren Natrons in cc Normallösung muss das genaue Aequivalentgewicht 53,06 benutzt werden. Dieses Verfahren gestattet, genaue Bestimmungen des freien SO_3 auszuführen und die Genauigkeit der üblichen Methode zu prüfen. Man führt eine Reihe von Analysen nach beiden Methoden aus, ergeben sich alsdann ziemlich gleichmässige Differenzen, so corrigirt man dementsprechend den Titer der verwendeten Lauge und kann alsdann auch nach der üblichen Methode genügend genaue Resultate erreichen. — Die Titerstellung der Normalsäure und Lauge spielt bei der Analyse des Oleums mit eine Hauptrolle und darf man sich nur alsdann zufrieden geben, wenn 3 bis 4 Titrationen fast genaue Uebereinstimmung geliefert haben. Fresenius gibt in seiner bekannten Anleitung (S. 254 und 258) an, dass man noch eine Säure als normal ansehen könne, wenn man anstatt theoretisch 20 cc nur 19,95 bez. 20,05 verbrauchte. Bei Anwendung von 2 g Oleum würde man bei Nichtberücksichtigung dieser Differenz Unterschiede von etwa 1,3 Proc. freier SO_3 finden. — Zum Abwägen des Oleums wird ein vollkommen trockenes Reagenzglas in fast $^1/_3$ seiner Länge zu einer feinen Spitze ausgezogen. Man wägt das Röhrchen und taucht alsdann die Spitze desselben in das zu untersuchende Oleum. Dasselbe wird am besten in ein kleines Fläschchen abgefüllt, so dass der Bauch des Röhrchens auf dem Flaschenhals ruht. Man erwärmt den herausragenden Theil des Röhrchens und lässt beim Erkalten eine genügende Menge Oleum in das Röhrchen eintreten. Man schmilzt die Spitze zu, reinigt das Röhrchen äusserlich mit einem Lappen und wägt wieder. Eine Flasche von etwa 1 *l* mit gut eingeschliffenem Glasstopfen füllt man mit etwa 150 cc destillirtem Wasser, man führt das mit Oleum gefüllte Röhrchen vorsichtig in die Flasche ein, schliesst dieselbe und schüttelt kräftig. Nach dem Zertrümmern des Röhrchens wird das freie SO_3 von dem Wasser absorbirt. Die Titration kann dann in üblicher Weise oder

nach dem obigen Verfahren unter Benutzung von Phenolphtaleïn als Indicator ausgeführt werden. — Hat die Gesammtacidität, berechnet auf SO_3, A Proc. ergeben, so berechnet sich der Gehalt an freiem Anhydrid (SO_3) nach der Formel

$$\frac{49}{9} A - 444{,}44.$$

Wirkung saurer Gase auf Pflanzen. Cl. Winkler (Z. angew. 1896, 371) berichtet über die schädliche Wirkung der Gase einer Ringofenziegelei. Der Kohlenverbrauch beträgt täglich 2600 k, wovon jedoch nur 1700 k für den Ringofen, 900 k dagegen für den Betrieb der die Ziegelpresse treibenden Dampfmaschine verwendet werden. Der Gehalt der Kohle an schädlichem Schwefel beträgt 1,44 Proc., der an schädlichem Chlor 0,14 Proc. Es werden täglich 7500 Stück Ziegel gebrannt, von denen jeder im lufttrockenen Zustande 3,88 k, im gebrannten 3,50 k wiegt. Der dem Wassergehalt des lufttrockenen Lehms entsprechende Brennverlust beträgt somit 9,8 Proc. Der Schwefelgehalt des lufttrockenen Lehms beziffert sich auf 0,09 Proc., der der gebrannten Ziegel auf 0,07 Proc.; der Chlorgehalt des Lehms im Betrage von 0,03 Proc. kommt beim Brennen vollständig als Chlorwasserstoff zur Austreibung. Die Rauchgase der Dampfkesselfeuerung vereinigen sich mit denjenigen des Ringofens in einem Schornsteine und ziehen durch diesen gemeinsam ab. Erstere wird mehrere hundert Grad warm, während die Temperatur der letzteren kaum 100° erreicht. Nimmt man an, dass jede der beiden Feuerungen mit dem Doppelten des theoretisch erforderlichen Luftvolumens arbeitete, so würde durch den Schornstein an Rauchgasen von 0° t und 760 mm B. täglich abziehen:

Aus der Dampfkesselanlage	Aus dem Ringofen	Zusammen
14421 cbm	30617 cbm	45038 cbm

Der Gehalt der Gase an Wasserdampf, schwefliger Säure und Chlorwasserstoff beträgt in Volumprocenten bei:

	Dampfkesselfeuerung	Ringofen	Schornstein
Wasserdampf	3,656	14,731	11,185
Schweflige Säure . . .	0,063	0,074	0,070
Chlorwasserstoff . . .	0,005	0,023	0,017

In Folge dieses hohen Wasserdampfgehaltes bilden sich an der Luft Säurenebel, welche nur die nächste Umgebung schädigen.

Schädigung der Pflanzen durch saure Gase. Bemerkungen von M. Hagen (Chemzg. 1896, 238), die kaum Neues enthalten.

Saure Gase. H. Ost (Chemzg. 1896, 165) bespricht ausführlich die betreffenden Verhältnisse bei Hannover und Linden. Schwefligsäure liefern die Feuerungen und Ultramarinfabriken (vgl. J. 1876, 555), Flusssäure entweicht beim Aufschliessen der Phosphate.

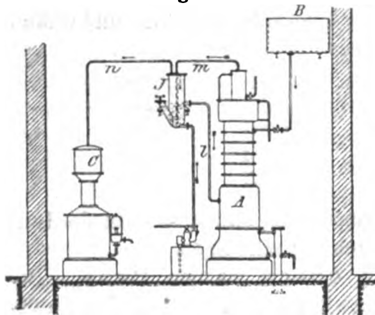
Hüttenrauch. H. Nissenson und B. Neumann (Berghzg. 1896, 145) kritisiren ein unsachgemässes Gutachten über Hüttenrauchschäden.

Schwefligsäure und Pflanzen. Nach v. Schröder und W. Schmitz-Dumont (Dingl. 300, 65) ist schon ein Gehalt von 1 : 1 000 000 in der Luft bei längerer Einwirkung Nadelbäumen schädlich. Die Beschädigung der Vegetation durch die schweflige Säure des Rauches ist darauf zurückzuführen, dass das Gas, mit den Blattorganen der Pflanzen in der Luft in Berührung kommend, von denselben aus der Luft absorbirt wird. Eine Vermittelung der Beschädigung durch den Boden, indem von den meteorischen Niederschlägen gelöste schweflige Säure oder Schwefelsäure auf das Wurzelsystem der Pflanzen nachtheilig einwirkt, ist ausgeschlossen. Es muss im Gegentheil angenommen werden, dass die schweflige Säure, soweit sie von dem Boden absorbirt oder demselben gelöst mit den meteorischen Niederschlägen zugeführt wird, für die Vegetation unschädlich gemacht ist. Eine Steigerung des Schwefelsäuregehaltes der Blattorgane kann ebenso wohl durch die Absorption von schwefliger Säure aus der Luft, wie auch durch eine Mehraufnahme aus dem Boden veranlasst werden. Es ist aber nur die durch die Blattorgane absorbirte schweflige Säure (oder Schwefelsäure) als schädlich zu betrachten.

Ammoniak.

Destillationsapparat für Ammoniak. Die Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 86 228) will die Kalkwäscher in einer solchen Höhe über der Ammoniakblase anordnen, dass die nicht völlig ausgenutzte Kalkmilch freiwillig und ununterbrochen nach der Ammoniakblase abläuft, wobei stets dafür gesorgt werden muss, dass dem Wäscher bedeutend grössere Kalkmengen zugeführt werden, als zum Binden der Kohlensäure u. dgl. nothwendig sind. Hierdurch wird die bekannte Apparatenanordnung und deren Bedienung wesentlich vereinfacht, da dieselbe bisher besonderer Vorrichtungen, um den Inhalt der ausgeschalteten Wäscher in die Ammoniakblase zu entleeren, bedurfte. Aus dem Behälter *B* (Fig. 113) fliesst der Ammoniakblase *A* das zu verarbeitende Ammoniakwasser zu. Die Destillate werden durch das Eintauchrohr *m* in den Kalkwäscher *J* eingeführt und von dort durch das Rohr *n* zum Kühler *C*. Der Kalkwäscher *J* erhält am unteren Ende seinen Zufluss an Kalk-

Fig. 113.



milch, während diese vermittels des Ueberlaufrohres *l* selbstthätig der Ammoniakblase *A* zugeführt wird. Damit die Kalkmilch selbstthätig den Kalkwäscher *J* verlässt, ist dieser derart angeordnet, dass seine Ueberlaufrohrmündung sich höher befindet als der Flüssigkeitsspiegel in der Destillirblase *A*.

Gewinnung von Ammoniak und Alkalicarbonat aus Abfalllaugen. Nach H. & W. Pataky (D. R. P. Nr. 86400) wird die nur wenig eingedickte Lauge mit schwach geglühter Thonerde gemischt, die Mischung bis zur schwachen Rothglut erhitzt, der Rückstand mit Wasser ausgelaugt und die in Lösung gegangenen, durch fractionirte Krystallisation vorher getrennten Alkalialuminate mittels Kohlensäure zersetzt. Die braunen Abfalllaugen der Melasseentzuckerungen werden auf eine Concentration von etwa 70° Brix eingedickt und mit dem halben bis gleichen Gewicht (je nach der Concentration) geglühter Thonerde innig gemischt. Die Masse wird in eine eiserne Retorte gefüllt, welche man zu schwacher Rothglut erhitzen kann, ohne zu befürchten, dass die Masse sich irgendwie aufbläht oder gar überschäumt. Die entwickelten Gase streichen zunächst über schwach rothglühenden, grob zerkleinerten Kalk, welcher sich in einer an der Retorte angebrachten Vorlage befindet, werden sodann durch eine Vorlage mit Wasser und eine zweite mit Schwefelsäure geleitet, wodurch etwa $^7/_8$ des entstandenen Ammoniaks als Carbonat in Wasser gelöst und der Rest, an Schwefelsäure gebunden, gewonnen wird. Die aus der Schwefelsäurevorlage in grosser Menge entweichenden Gase sind brennbar und daher zur Heizung der Apparate zu verwerthen. Theerproducte treten bei diesem Verfahren fast gar nicht auf. Der in der Retorte verbleibende kohlige Rückstand wird mit Wasser behandelt. Der unlösliche Rückstand kann nach dem Trocknen und schwachem Glühen zur Behandluug neuer Mengen Abfalllauge bis zur Erschöpfung der Thonerde verwerthet werden. Aus der erhaltenen Lösung wird entweder erst durch Abkühlen das Kaliumaluminat abgeschieden, oder es werden sofort beide Alkalialuminate durch Sättigen der Lösung mit Kohlensäure zersetzt. Das ausgefällte Thonerdehydrat kann wieder in den Process eingeführt werden. Aus der davon abgezogenen Lösung krystallisirt das schwer lösliche Natriumbicarbonat aus.

Zur Gewinnung von Ammoniak wird nach C. Pieper (D. R. P. Nr. 87 061) Torfkoks in nussgrossen Stücken in einer drehbaren Retorte erwärmt, um das Wasser zu entfernen und den Torf zu entgasen. Dann wird Wasserdampf eingeleitet, um den Kohlenstoff zu verflüchtigen:



$$C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2.$$

Die erforderliche Wärme muss von aussen zugeführt werden, während die Reaction



$$N + 3H = NH_3$$

etwas Wärme entwickelt. Am vortheilhaftesten werden diese Arbeitsbedingungen für Torfkoks bei kaum beginnender sehr schwacher Rothwärme erreicht, einer Temperatur, die sehr erheblich unter dem Disso-

ciationsgrade des Ammoniaks liegt. Nach Beendigung des Schwelprocesses wird für den sog. Dämpfprocess die Retorte weiter erwärmt und zugleich eine solche Menge bez. ein so heisser Strahl von Wasserdampf in die Retorte eingeführt, als nach Maassgabe der Analysen der Rohmasse erforderlich ist, lediglich zur Zersetzung der in der Retorte vorhandenen stickstoffhaltigen Kohle. Als Product dieser Zersetzung wird neben Kohlensäure Wasserstoff erzeugt, dessen einer Theil sich mit dem im status nascens mit ihm zusammentreffenden Stickstoff zu Ammoniak verbindet, während der Ueberschuss mit der Kohlensäure gemengt abgeht. Diesem Gemisch von Ammoniak, Wasserstoff und Kohlensäure wird in einer Schwefelsäurevorlage der Gehalt an Ammoniak entzogen. In der Retorte bleibt dann stickstofffreie Kohle, in der Schwefelsäurevorlage schwefelsaures Ammoniak zurück, und als weiteres Product des Dämpfprocesses wird sog. Wassergas erhalten, welches zur Beheizung der Retorte verwendet wird. Nach Austreibung des Stickstoffs aus dem Koks in der Retorte, welche gleichzeitig mit der Entstehung von brennbarem Gase beendet ist, wird die Trommel unter Luftabschluss von dem stickstofffreien Koks entleert.

Zur Ueberführung flüchtiger organischer Stickstoffverbindungen in Ammoniak empfiehlt F. O. Matthiessen (D. R. P. Nr. 88 147) Aluminat-Contactmassen. Zur Herstellung derselben mischt man lufttrockenen feingemahlenen Bauxit mit ebenfalls feingemahlener Schlempekohle, roher Potasche, calcinirter Soda u. s. w. im Verhältniss von etwa 1,5 : 1 und fügt so viel Wasser zu, dass die Masse eben plastisch und bearbeitbar wird, worauf sie in Ziegel beliebiger Form gepresst wird. Diese Ziegel werden langsam, schliesslich bei 100°, getrocknet und nach geeigneter Zerkleinerung zur Rothglut erhitzt. Das Product des Glühprocesses sind feste, harte Körper, die im Wesentlichen aus Kalium- bez. Natriumaluminat und Thonerde bestehen. Ein Ueberschuss von Thonerde ist empfehlenswerth, um den geglühten Körpern die genügende Festigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen äussere mechanische Einflüsse zu geben. Werden diese Körper in Retorten bekannter Construction zur Rothglut erhitzt und gasförmige stickstoffhaltige organische Verbindungen, für sich oder mit anderen Gasen und Wasserdampf gemischt, über sie geleitet, so wird der Stickstoff dieser Verbindungen praktisch vollständig in Ammoniak übergeführt, das in bekannter Weise gewonnen werden kann.

Herstellung von Ammoniak und Sulfiden, Regenerirung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff und Reinigung schwefelwasserstoffhaltiger Gase und Flüssigkeiten. Nach Goerlich und Wichmann (D. R. P. Nr. 87 135) hat sich ergeben, dass bei der Behandlung von Nitritlösung mit Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung auf 1 Mol. Nitrit 5 Mol. Schwefelwasserstoff aufgenommen werden und dass bei dieser Sättigung die Reaction in befriedigender Weise vor sich geht. Die Einführung von 3 Mol. Schwefelwasserstoff genügt schon, um eine Umsetzung des Nitritstickstoffes in Ammoniak zu bewirken. Es

scheint, dass sich zunächst freies Ammoniak bildet; ein Theil des Schwefels bleibt zuerst in Lösung, während ein anderer Theil ausfällt. Nur bei Ueberschuss von Schwefelwasserstoff scheinen sich Sulfhydrate zu bilden:



$$XNO_2 + 3H_2S = XOH + 3S + NH_3 + H_2O,$$

wobei ein Theil des Schwefels gelöst bleibt, vermuthlich als Oxysulfit. Die im Anfang ausserordentlich langsam vor sich gehende Absorption beschleunigt sich in dem Maasse, als Sulfid entsteht und sich anhäuft, und wird später unter bedeutender Wärmeentwickelung sehr lebhaft. Die Absorption kann beschleunigt werden, wenn am Anfang etwas Sulfid oder Alkali zugesetzt wird. Die Flüssigkeit wird gelb durch Bildung von Sulfiden, und Schwefel scheidet sich aus. Das Ammoniak wird als freies Ammoniak oder in Form von Schwefelammonium durch Destillation gewonnen. Das Verfahren soll zunächst zur gewerblichen Gewinnung von Ammoniak zu verwenden sein und sich namentlich vortheilhaft an solche Verfahren anschliessen, bei welchen Schwefelwasserstoff oder Sulfide als lästige und schwer verwerthbare Nebenproducte entstehen, wie z. B. bei dem Leblanc-Sodaprocess und bei der Leuchtgasbereitung. Der letzte Fall ist zugleich ein Beispiel für die Verwerthung des Verfahrens in anderer Hinsicht, nämlich zur Reinigung eines Gasgemisches von dem in ihm enthaltenen Schwefelwasserstoff, so dass hierbei zwei Zwecke: die Gewinnung eines Nebenproductes und die Reinigung des Hauptproductes zugleich erreicht werden. Im Allgemeinen wird sich nicht nur vorhandener Schwefelwasserstoff durch das Verfahren beseitigen lassen, sondern er wird durch vorgängige Zufügung des Nitrits überhaupt an der Bildung verhindert werden können oder in statu nascendi in Schwefel und Wasser umgesetzt werden, wie dies beispielsweise bei der Darstellung von Rhodansalzen aus Schwefelkohlenstoff und Ammoniak festgestellt wurde. Die löslichen Schwefelmetalle werden entweder direct verwerthet oder behufs Umwandelung in Carbonate und Regeneration des Schwefelwasserstoffes mit Kohlensäure behandelt.

Neutral reagirendes Chlorammonium gibt es nach Rump & Lehners (Pharmzg. 1896, 535) nicht; man kann nur erreichen, dass die wässerige Lösung Lakmuspapier nicht sofort röthet.

Kalisalze.

Die deutsche Kaliindustrie bespricht Kubierschky (Z. angew. 1896, 413). Neben der energischen und sorgfältigen Durchbildung der zur directen Verarbeitung der Kalisalze dienenden Verfahren hat es nicht an Bemühungen gefehlt, den Kreis der fabrikatorischen Thätigkeit zu erweitern. Schon vor mehr als 10 Jahren haben die Kaliwerke Aschersleben umsonst sehr erhebliche Summen verausgabt in dem Bestreben, die Darstellung von Potasche, Salzsäure, Magnesiacement u. a. m. in ganz neue Bahnen zu lenken. Zwei mit bedeutenden Opfern in Stassfurt und Leopoldshall errichtete, ganz neuartige Potaschefabriken mussten

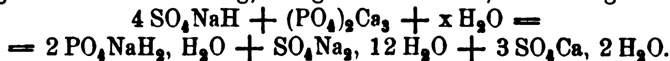
ihren Betrieb wieder einstellen. In Leopoldshall und Neustassfurt wird die *Salzsäure* aus Chlormagnesium gewonnen. Die wie es scheint mit gutem Erfolge ins Leben gerufenen Betriebe zur *elektrolytischen* Verarbeitung von Chlorkalium auf *Aetzkali* und *Chlor* haben auch die Kaliindustrie nicht ruhen lassen. Seit einigen Jahren befindet sich in Leopoldshall eine kleinere Anlage für genannten Zweck im Versuchsstadium und die Cons. Alkali-Werke in Westeregeln beabsichtigen demnächst im Verein mit der Gesellschaft Elektron mit Errichtung einer grossen elektrolytischen Anlage vorzugehen. Neustassfurt betreibt seit einigen Jahren nach einem eigenen Verfahren die Fabrikation von *Kaliumcarbonat* und stellt solches in jedem gewünschten Reinheitsgrade, selbst für pharmaceutische Zwecke her. Die Stassfurter Chemische Fabrik vorm. *Vorster & Grüneberg* producirt bedeutende Mengen von Cyankalium. Als wissenschaftlich interessant möge noch darauf hingewiesen werden, dass in Aschersleben vor einigen Jahren ziemlich beträchtliche Mengen Rubidiumsalze (gegen 3000 k Rubidiumalaun) hergestellt wurden, und zwar trotz des geringen Gehaltes im Rohsalz von $^1/_{80}$ bis $^1/_{100}$ Proc. mit einem so mässigen Kostenaufwande, dass mit Gewinn die bis dahin geltenden Preise von 100 und mehr Mark für 1 k, theilweise bis auf 5 M. herabgesetzt werden konnten.

Zur Herstellung von Kaliumsulfat versetzt die *Stassfurter Chemische Fabrik vorm. Vorster & Grüneberg* (D. R. P. Nr. 84 954) eine Lösung von Calciumphosphat mit Natriumsulfat. Die vom Gyps getrennte primäre Natriumphosphatlösung wird mit der berechneten Menge Kaliumsulfat versetzt und diese Lösung unter $+4^0$ abgekühlt; es scheidet sich Glaubersalz aus und die Lösung enthält primäres Kaliumphosphat:



$$2\,PO_4NaH_2,\,H_2O + SO_4K_2 + xH_2O = 2\,PO_4KH_2 + SO_4Na_2,\,12\,H_2O.$$

Durch Eindampfen u. s. w. der von Glaubersalz getrennten Lösung wird das primäre Kaliumphosphat erhalten. Das ausgeschiedene Glaubersalz dient zur Umsetzung neuer Mengen Calciumphosphats. — Man kann auch Rohphosphate (unaufgeschlossene) mit der berechneten Menge von Natriumsulfat (wasserfrei oder als Glaubersalz) gemengt mit Schwefelsäure aufschliessen und den wässerigen Auszug dann direct mit Kaliumsulfat, wie oben angegeben, behandeln. — Besonders vortheilhaft aber stellt sich die Aufschliessung der Rohphosphate mit Natriumbisulfat und gelingt diese Aufschliessung, wie gefunden wurde, vollständig:



$$4\,SO_4NaH + (PO_4)_2Ca_3 + x\,H_2O =$$
$$= 2\,PO_4NaH_2,\,H_2O + SO_4Na_2,\,12\,H_2O + 3\,SO_4Ca,\,2\,H_2O.$$

Die Umsetzung des so erhaltenen primären Natriumphosphats mit Kaliumsulfat geschieht dann auf gleiche Weise, wie schon angegeben. Man erhält so auf jedes Molecül primären Kaliumphosphats 1 Mol. Glaubersalz als Nebenproduct. — Die Bildung eines Doppelsalzes von Calcium-Natriumsulfat bei der Behandlung einer Calciumphosphatlösung mit Natriumsulfat ist bei gewöhnlicher Temperatur und bis $+80^0$ ausgeschlossen.

Mehretagiger Verdampfungsofen für Wollschweisslauge u. dgl. Nach Skene & Devallée und R. Lagerie (D. R. P. Nr. 84150) gelangt die zum Verdampfen bestimmte Lauge durch ein mit Schwimmer versehenes, den Eintritt regelndes Ventil in die Verdampfungsherde der oberen Etage. Hier sind zwei im übrigen nahezu gleiche Herde mit Wurfrädern hinter einander liegend angeordnet, die von der Flüssigkeit unter wachsender Eindampfung durchstrichen werden. (Z. angew. 1896, *18.)

Zur Herstellung von Aetzkali aus Schlempekohle u. dgl. wird nach W. Graff (D. R. P. Nr. 88003) die Lösung von Schlempekohle oder Rübenasche mit Kalk vollkommen ätzend gemacht und zur Abscheidung des schwefelsauren Kalis und Chlorkaliums bis auf 50° Bé. eingedampft. Die erkaltete Lauge enthält, nachdem sie vom ausgeschiedenen schwefelsauren Kali und Chlorkalium getrennt ist, Kali- und Natronhydrat neben etwa 1 Proc. Chlorkalium. Der Gehalt an diesen Stoffen wird durch Analyse genau festgestellt und nun so viel einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali zugesetzt, dass das vorhandene Natronhydrat das Doppelsalz Kaliumnatriumcarbonat ($KNaCO_3$) bilden kann. Auf 40 Th. Natriumhydrat sind 138,26 Th. Kaliumcarbonat erforderlich. Durch Eindampfen und nachheriges Erkalten des Gemisches wird dann die Abscheidung des Doppelsalzes $KNaCO_3 + H_2O$ erreicht:


$$xKOH + NaOH + K_2CO_3 + H_2O = xKOH + KOH + KNaCO_3 + H_2O.$$

Die Lauge wird vom ausgeschiedenen Doppelsalz getrennt und entweder direct in den Handel gebracht oder auf festes Aetzkali verarbeitet. — Das zurückbleibende Doppelsalz wird wieder in Wasser gelöst und kohlensaures Kali vom kohlensauren Natron in bekannter Weise getrennt, was bei Abwesenheit von Chlorkalium leicht ausführbar ist. Das kohlensaure Natron scheidet ganz aus der Fabrikation aus, während das kohlensaure Kali zu einer neuen Operation in die Fabrikation zurückkehrt.

Kalibestimmung. A. Atterberg (Chemzg. 1896, 131) behauptet, dass das in Stassfurt verwendete Verfahren (Z. angew. 1895, 510) zu hohe Zahlen liefere. — H. Precht (Chemzg. 1896, 209) widerlegt diese Angaben. — Weitere Bemerkungen von Ruer u. A. (das. S. 270).

Quantitative Bestimmung des Kalis. J. H. Vogel und H. Häfcke (Landw. Vers. 47, 97) gelangen zu folgenden Schlüssen: 1. Bei der Ausfällung des Kalis als Kaliumplatinchlorid nach vorhergegangener Ausscheidung der Schwefelsäure mit Baryumchlorid können sehr leicht Fehler dadurch entstehen, dass ein Ueberschuss von Chlorbaryum in der Lösung beim darauffolgenden Eindampfen mit Wasserstoffplatinchlorid Baryumplatinchlorid bildet, welches durch Alkohol nur zum Theil ausgewaschen, zum grösseren Theil durch denselben zersetzt wird, sodass das im Alkohol unlösliche Chlorbaryum auf dem Filter bleibt und mit dem Kaliumplatinchlorid zur Wägung gelangt. — 2. Bei der Wägung des Kaliumplatinchlorids auf dem Filter treten die Unregelmässigkeiten in dem Gewichte der Filter störend zu Tage. — 3. Bei der

Wägung des Kaliumplatinchlorids nach stattgehabtem Auflösen in heissem Wasser und Eindampfen in einer gewogenen Schale scheidet sich das Kaliumplatinchlorid in grossen Krystallen aus, welche Knisterwasser einschliessen und deshalb erst bei anhaltendem, mehrstündigem Erhitzen auf 130° zum constanten Gewicht zu bringen sind. — 4. Beim Wägen des Kaliumplatinchlorids in einem durchlöcherten Tiegel (Hallenser Methode) werden die unter 2 und 3 erwähnten Fehler vermieden. — 5. Die Ausfällung des Kaliumplatinchlorids nach der hier vorgeschlagenen Methode in schwefelsaurer Lösung schliesst nicht nur die unter 2 und 3 beschriebene, sondern auch die unter 1 aufgezählte Fehlerquelle aus und gibt durchaus zuverlässige Resultate. — 6. Die Ausfällung des Kaliumplatinchlorids aus schwefelsaurer Lösung bedingt Wägung des Niederschlages als metallisches Platin. — 7. Ohne eine tadellose Wasserstoffplatinchloridlösung ist eine correcte Kalibestimmung nicht zu ermöglichen. (Z. angew. 1896, 542.)

Trennung und Nachweis von Kalium und Natrium. Nach D. A. Kreider und J. E. Breckenridge (Z. anorg. 13, 161) gibt der Umstand, dass das Kaliumperchlorat völlig unlöslich in 97proc. Alkohol ist, während das Natriumsalz in demselben sich leicht löst, ein einfaches Mittel zur Trennung beider und zum Nachweis des Kaliums. Nach dem Abfiltriren von dem Kaliumsalz lässt sich das Natrium leicht in das Chlorid oder Sulfat überführen und als solches nachweisen. Die Bestimmung des Kaliums nach dieser Methode ist sehr genau. Zur Ueberführung des Natriumperchlorats in Natriumchlorid wendet man am besten gasförmige Salzsäure an.

Chlornatrium und Salinenwesen.

Werkswässerung oder künstliche Auslaugung bespricht W. Grüner (Oesterr. Bergh. 1896, *411).

Alte und junge Soole. Nach A. Aigner (Oesterr. Bergh. 1896, 498) erhöht die Ablagerung der Soole die Dichte. Es ist ein Grundsatz der seit Jahrhunderten bestehenden Organisation des österreichischen Salzbergbaues, dass die in den Wehren der höheren Etagen erzeugten Soolen in tiefer liegende Wehren (Einschlag-Wehren) abgezogen, aufgespeichert und daselbst geklärt werden. Eine Wehre, aus welcher eben die Soolen behufs ihrer chemischen Untersuchung während längerer Zeiträume entnommen wurden, ist die schon lange unbenutzte und nunmehr für die Aufspeicherung von Soolen einer höheren Etage (Moosberg) in einem tieferen Horizonte (Steinberg) dienende Wehre, die sogen. Eustach Herrisch-Wehre des Ausseer Salzberges. Diese Wehre wurde i. J. 1766 angelegt, bis 1859 auf intermittirende und continuirliche Weise verlaugt, und betrug der verlaugte Raum 94 821 cbm. 1863 von einer etwa 4 Jahre alten Soole und 1896 von einer 24 Jahre alten Soole ausgeführte Analysen ergaben:

	1863	1896
Schwefelsäure	2,13	1,655
Chlor	15,00	15,257
Kalk	0,08	0,040
Magnesia	0,37	0,519
Natron	13,00	13,106
Kali	0,61	0,985
Dichte	1,2203	1,2240

„Es wirkt nach praktischer Erfahrung ein Zusatz dieser abgelagerten Soole zur jungen Soole in Aussee entschieden auf die höhere Dichte des Füdersalzes, welches eben im Handel so sehr begehrt wird, während im Gegensatze hierzu die schottrigen porösen Producte aus junger Soole den Transport weniger vertragen und sich durch ein geringeres Mittelgewicht per Sud zu erkennen geben.“ (Sollte sich das nicht durch chemische Betriebsaufsicht vermeiden lassen?)

Im Steinsalz eingeschlossene Gase enthalten nach P. Bedson und S. Shaw (Proc. Chem. Soc. 1895, 143) auch Argon.

Kochsalzgewinnung aus Soole. Nach B. Kosmann (D. R. P. Nr. 86 318) wird der durch Auflösen von Steinsalz gesättigten Soole eine ihrem Gehalt an Sulfaten äquivalente Menge von Baryumcarbonat zugesetzt und die Soole mässig erwärmt, was mittels am Boden des Gefässes angebrachter Dampfschlangen geschieht. Die Umsetzung zwischen Baryumcarbonat und Calciumsulfat erzeugt die unlöslichen Niederschläge von Baryumsulfat und Calciumcarbonat, welche Reaction durch Erwärmen beschleunigt wird. Das gefällte Magnesiumcarbonat setzt sich mit vorhandenem Calciumchlorid zu Magnesiumchlorid und Calciumcarbonat um; aus vorhandenen Alkalisulfaten entstehen durch Umsetzung mit Baryumcarbonat zunächst Carbonate, welche indessen mit vorhandenem Calciumchlorid sich gleichfalls zu Alkalichloriden und Calciumcarbonat umsetzen. Die nach dem Erkalten abgezogene Soole wird in cylindrische Gefässe, deren Boden kegelförmig zugeführt und unten mit Ventilschluss versehen ist, abgelassen und mit einer ihrem Volumen gleichkommenden Menge von hochgrädigem Alkohol versetzt. Das Chlornatrium wird sofort, infolge der Entziehung des Lösewassers, ausgefällt, ohne dass die Mutterlaugensalze mitfallen, da sie nur noch Chloridverbindungen enthalten, welche in Alkohol löslich sind und daher nicht gefällt werden. Das Chlornatrium setzt sich als Speisesalz von feinkörnigster und lockerster Beschaffenheit sehr schnell zu Boden. Die überstehende Lauge wird abgelassen und das Salz nach Oeffnung des Bodenventils in untergehängten Säcken aufgefangen, aus denen die anhaftende Lauge abtropft. Das ausgeschüttete Salz wird, um es von anhaftender Mutterlauge zu befreien, mit verdünntem Alkohol gedeckt, dann ausgeschleudert, ausgedämpft und ist nun bereits getrocknet.

Verpackung von javanischem Salz bespricht eingehend K. v. Balzberg (Bergh. J. 1895, *267). Das Salz soll in Schleudern oder Brikettpressen geformt werden.

Fortschritte im Sudhüttenwesen. E. **Windakiewicz** (Oesterr. Bergh. 1896, *290) bespricht das galizische Sudhüttenwesen. Die durch die Reduction der Pulte erzielten soliden Pfeilerstärken werden bei neueren Anlagen dazu benutzt, um in denselben die in Fig. 114 bis 116 veranschaulichten Luftzufuhrkanäle anzubringen, welche die zur Feuerung nöthige Luft von aussen zuführen und an dem Boden des

Fig. 114.

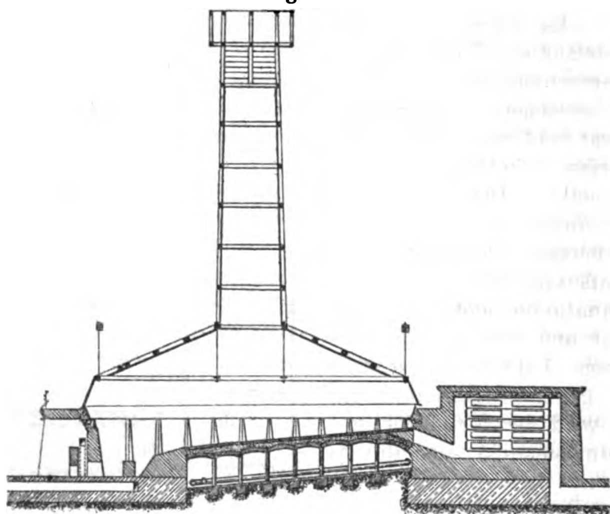
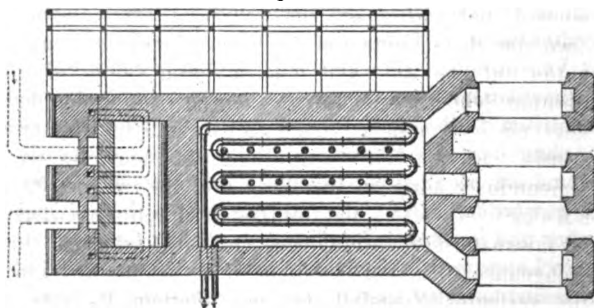


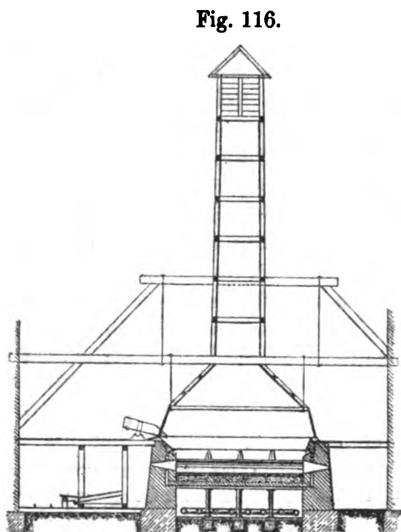
Fig. 115.



Aschenraumes vorgewärmt in die Pulte leiten. Da die Erzeugung von 1 k Salz 9 cbm Luftzufuhr erfordert, wovon rund 4 cbm für die Feuerung und 5 cbm für den Dunstabzug entfallen, so entsteht im Sudhause ein lebhafter Luftzug, der auf die Arbeiter sehr ungünstig einwirkt und auch durch Bestreichung der Umfassungsmauern des Feuerraumes grössere Wärmeverluste verursacht. Sind nun insbesondere zur Winterszeit die

Gebäudeöffnungen besser verwahrt und der freie Lufteintritt gehemmt, so vollzieht sich die Verbrennung auf Kosten der für den Dunstabzug nöthigen Luft, welche überdies noch theilweise auch durch den Dunstschlot zurückgesaugt wird; hierdurch findet eine Durchschwängerung aller Räumlichkeiten mit schweren, etwas salzigen Dunstwolken statt, die Verdunstung wird gehemmt und das zumeist gemauerte Gebäude vorzeitig dem Ruine zugeführt. Es wäre also durch die vollständige Trennung des Feuerungsraumes mancher Vortheil zu erreichen. — Der Herdboden war bei älteren Anlagen zumeist eine erhebliche Wärmeverlustquelle. Derselbe wurde nämlich durch Anschüttung der Fundamenterde, bei Ausführung der Umfassungsmauer, in der Pfannenmitte gebildet, dann ausgeglichen und hier und da noch mit einem Lehmverschlag versehen. Durch Lässigkeiten der Pfanne wird der Herdboden mit Salzadern ziemlich tief durchzogen und da Grundwasser in geringer Tiefe steht, so findet auch eine bedeutende Wärmeableitung nach unten statt. In 2 Fällen konnte dieselbe thermometrisch festgestellt werden, und zwar beim Graben eines Kanals in einer 8 m von der Pfanne entfernten Holzkammer, wo der Boden eine um 5° höhere Temperatur als an anderen Kanalpunkten aufwies, dann auf einer anderen Saline beim Umbau des 15 m entfernten Schornsteins, bei welchem das in der Fundamentsgrube aus der Richtung der Pfannenanlage zusickernde Grundwasser mit 17° gemessen wurde. Es erscheint somit angezeigt, den Pfannenboden möglichst wärmeundurchlässig herzustellen. Zu diesem Zwecke wurde nun bei einer Anlage (Fig. 114) der Herdboden durch ein zwischen I-Eisen schwalbenschwanzförmig ausgeführtes Gewölbe gebildet, hierauf eine 30 cm Aschenanschüttung ausgeführt und schliesslich ein doppeltes, gegenseitig verlegtes Ziegelpflaster mit glattem Verputz hergestellt. Unter dem Gewölbe wurde eine Luftschicht von 1 m belassen und der Boden des Hohlraumes ebenfalls mit einem liegenden, mit Cement vergossenen Ziegelpflaster versehen. Hierdurch wurde die Ableitung nach Möglichkeit auf das geringste Maass beschränkt. — Der Pfannendeckel wird entweder auf eisernen Zugstangen an der Balkendecke aufgehängt (Fig. 114) oder durch 8 nach den Böschungen der Längsmauern verlaufende, auf dem Fundamente stehende I-Eisen gestützt, welche mittels

Fig. 116.



Anker mit Ueberlegplatten im Mauerwerk fixirt sind. Erstere Construction ist dort, wo sie die Verhältnisse zulassen, wegen des überall ungehinderten Zutrittes zur Pfanne vorzuziehen. — Die Dörrapparate sind zwar in ihrem Wesen dieselben verblieben, jedoch allgemein durch solche ersetzt, bei welchen durch dichten Verschluss und Thüren mit doppeltem Deckel, zwischen welche Schlackenwolle kommt, die Wärmeverluste bedeutend herabgemindert sind. Auch erscheint zu diesem Zwecke die oberste Etage durch eine 20 cm Aschenanschüttung und ein Ziegelpflaster gegen Wärmeverluste besser verwahrt (Fig. 114). Es wurde ferner nach Fig. 114 ein Röhrenstrang auf dem Boden des Hohlraumes unter der Pfanne angebracht, in welchem die Soole in der Zwischenzeit zwischen zwei Auspehrungen im Mittel auf etwa 30° vorgewärmt wurde. Dieser Apparat ist bereits 5 Jahre ohne Reparatur in Anwendung und beeinflusst die Salzausfälle der Pfannenanlage sehr vortheilhaft.

Freitragende Pfannenmäntel. Auf der Saline zu Schönebeck sind an Stelle der hölzernen, an besonderen Sprengwerken aufgehängten Pfannenmäntel für je eine Störpfanne bezw. Siedepfanne aus T-Eisen hergestellte, freitragende Pfannenmäntel versuchsweise eingeführt worden. Die T-Träger lagern auf den beiderseitigen Längsborden auf. Bei der Störpfanne, aus welcher kein Salz auf den Mantel ausgeschlagen wird, sind bei dieser Neueinrichtung Missstände nicht hervorgetreten; vielmehr wurde das Wegfallen der Sprengwerke als grosse Annehmlichkeit empfunden. Dagegen hat sich bei der Siedepfanne der Versuch nicht bewährt. (Z. Bergh. 1896, 205.)

Siedesalzerzeugung von ihren Anfängen bis auf ihren gegenwärtigen Stand bespricht sehr ausführlich C. v. Balzberg (Z. Bergh. 1896, *207).

Soda, Natron und Sulfat.

Bildung von Soda in der Natur. Versuche von S. Tanatar (Ber. deutsch. 1896, 1034) ergaben, dass Soda in der Natur beim Zusammentreffen von Kohlensäure, Kalk und Natriumsulfat immer entstehen kann und die Zersetzung der gebildeten Soda durch die entgegengesetzte Reaction dadurch verhindert wird, dass Gyps aus der Lösung auskrystallisirt, Soda aber rasch ausgewaschen wird oder in einigen Gegenden auf die Oberfläche des Bodens effloreszirt.

Darstellung dichter Ammoniaksoda. Das Verfahren vom Verein chemischer Fabriken in Mannheim (D. R. P. Nr. 89 118), der Ammoniaksoda die Structur und das spec. Gew. der calcinirten Leblanc-Soda zu geben, besteht bei vorhandener Einrichtung (Pfannen hinter den Rohsodaöfen) darin, dass man in eine Sodalösung, welche durch Abhitze erwärmt ist, Ammoniaksoda einträgt, diese sich dort lösen und wieder ausfallen lässt und ausfischt, wie dies in der Leblanc-Sodafabrikation geübt wird, und diese so ausgefischte oder ausgesoggte Soda nun wie bei der Darstellung wasserfreier Leblanc-Soda durch

mässige Wärme oder Abhitze vom Wasser befreit. Einfacher aber und selbständig gestaltet sich die Erreichung des hohen spec. Gew. dadurch, dass man die Ammoniaksoda mit Wasser oder mit Sodalauge irgend welcher anderer Herkunft zu einem Brei anrührt und diesen bei mässiger oder höherer Temperatur je nach Wunsch oder vorhandener Einrichtung wasserfrei macht. Es genügt z. B., um schon ein verhältnissmässig hohes spec. Gew. zu bekommen, wenn man diesen Sodabrei in Retorten bringt, die zufällig vorhanden und in die Feuerkanäle vor Eintritt der Gase in den Schornstein eingemauert sind.

Zur Darstellung von Krystallsoda in kleinen Krystallen bringt man nach P. Wunder (D. R. P. Nr. 87 177) entsprechend 100 Th. Ammoniaksoda 290 Th. Sodalösung von 36 bis 37° B. bei 25 bis 40° in ein Rührgefäss mit Heiz- und Kühlvorrichtung. Unter stetem Erhitzen rührt man nun sehr stark und setzt 1,5 Th. Seife in 4 Th. Wasser gelöst zu. Nach 15 bis 20 Minuten bildet die Sodalösung eine weisse rahmähnliche Masse. Jetzt kühlt man dieselbe plötzlich unter fortdauerndem Rühren bis 65° ab, wobei sie etwas zusammenfällt und dabei ihre grösste Consistenz erreicht. Nun setzt man eine gleiche Menge Seifenlösung wie oben noch hinzu, kühlt und rührt weiter bis 55°. Die Bereitung der Masse ist nun zu Ende, sie sieht wie feinste Schlagsahne aus und wird zur Krystallisation in flache, etwa 5 cm hohe Schichten ausgegossen. — Es empfiehlt sich nicht, die Masse unter der Krystallisationstemperatur der Soda bei etwa 36° auszugiessen, da sonst der Erfolg in Frage gestellt wird. Die Masse erstarrt zu einem Haufwerk von grösseren und kleineren Kryställchen, welches sofort versendbar ist. Aus 100 Th. Ammoniaksoda erfolgen je nach Grädigkeit 265 bis 270 Th. einer schneeweissen Soda, welche das Ansehen von grob gemahlenem Raffinadezucker hat. Sollte die Masse nach völligem Erstarren noch feucht sein, so ist der Verdunstung beim Rühren und Erhitzen nicht genügend Rechnung getragen. Man trocknet dann etwas nach.

Die Entwickelung der Sodafabrikation und der damit in Zusammenhang stehenden Industriezweige in den letzten 25 Jahren bespricht R. Hasenclever (Ber. deutsch. 1896, 2861). Der besprochene Zeitabschnitt beginnt mit der Entwickelung der Ammoniak-Sodafabrikation, reicht bis zum Anfang der Herstellung von Soda auf elektrolytischem Wege und ist als ein überaus wichtiger zu bezeichnen. Nach Hasenclever sind die Fortschritte der einzelnen Jahre am vollständigsten in dem (früheren Wagner'schen, jetzt) Fischer'schen Jahresbericht enthalten, während man über die einzelnen Fabrikationen im Zusammenhang in Lunge's Handbuch der Sodaindustrie reichste Belehrung findet. (Vgl. J. 1881, 173; 1886, 257.)

Für die Schwefelsäurefabrikation bildet der Schwefelkies immer noch das Hauptrohmaterial für die Fabrikation derselben. Die Production des deutschen Kieses ist ziemlich constant geblieben, während spanischer Kies immer mehr und mehr eingeführt wird. Der deutsche Kies, welcher zinkblendehaltig ist, wird nach der Röstung neuerdings

extrahirt, um das Zink auf elektrolytischem Wege zu gewinnen, während der kupferhaltige spanische Kies nach der ersten Röstung für die Schwefelsäurefabrikation mit Kochsalz gemahlen und einer chlorirenden Röstung unterworfen wird. Entweder verkaufen die Grubenbesitzer nur den Schwefel im Erz und erhalten die ausgebrannten Kiese zurück, oder die chemischen Fabriken kaufen die spanischen Erze und vereinigen sich, um an Centralstellen für gemeinschaftliche Rechnung Kupferhütten zu betreiben. So verarbeitet man die Rückstände der Schwefelkiesröstung von 9 Fabriken in Duisburg, in Hamburg und in Oberschlesien und gewinnt für 1 t Rio Tinto-Kiese 610 k Eisenerze, 34 k Kupfer, sowie 29,5 g Silber und 0,1 g Gold. Da der Verkauf solcher Eisenerze neuerdings Schwierigkeiten verursacht, ist die Duisburger Kupferhütte dazu übergegangen, eigene Hochöfen zu bauen und zu betreiben. — Neben der Verarbeitung von Schwefelkies hat sich auch die Anwendung von Zinkblende zur Schwefelsäurefabrikation in den letzten 20 Jahren weiter entwickelt. Es ist das Verdienst Hasenclever's bez. der Chemischen Fabrik Rhenania, diese Frage zuerst aufgegriffen, durchgeführt und gelöst zu haben. — Die Constructionen der Bleikammern sind seit den letzten 25 Jahren viel rationeller geworden. Während früher die Ausführungen ausschliesslich nach den Angaben von Chemikern erfolgten, einzelne Holztheile zu schwach, andere viel zu stark gewählt waren, zieht man jetzt den Ingenieur zu Rathe, der die Hölzer auf ihre Tragfähigkeit und Belastung vorher berechnet. Die Luftpumpen zum Heben der Säuren sind besser geworden, und neue Anlagen von Schwefelsäurefabriken, bei welchen der Ingenieur, Maschinenbauer und Chemiker zusammen wirkten, machen einen vorzüglichen Eindruck. — Lunge stellt die Bildung von Schwefelsäure als Condensationsvorgang von salpetriger und schwefliger Säure hin. Er nimmt die Nitrosylschwefelsäure im normalen Bleikammerbetrieb als intermediäres Condensationsproduct an, während Raschig (Lieb. Ann. 241, 161) die Dihydroxylaminsulfonsäure annahm. Die Existenz der letzteren Verbindung wurde jedoch nicht nachgewiesen, während die Nitrosylschwefelsäure zwar nur ausnahmsweise im festen Zustande, aber unter allen Umständen aufgelöst in nebelförmiger Schwefelsäure in den Bleikammern in grosser Menge vorkommt und vorkommen muss, wenn ein geregelter Betrieb stattfinden soll. Wenn man die Möglichkeit des Vorhandenseins der verschiedenen Oxydationsstufen des Stickstoffes in der Bleikammer neben Wasserdampf und Schwefligsäure in Betracht zieht, so kann man noch eine grosse Reihe von Reactionen aufstellen. Es fragt sich aber, ob man nicht häufig möglicherweise auftretende Nebenreactionen mit denjenigen verwechselt, welche die Bildung von Schwefelsäure hauptsächlich bewirken. (Vgl. J. 1895, 393.) Die eigentliche Schwefelsäurebildung beruht also darauf, dass die in den Kammern in Form von feinen Nebeltröpfchen schwebende „Nitrose" mit flüssigem Wasser oder verdünnter Schwefelsäure zusammentrifft. Dieses Zusammentreffen wird in dem weiten Kammerraume nur ganz allmählich eintreten, wird aber durch den Stoss an festen Flächen, durch gute

Durchmischung der Gase u. dgl. sehr beschleunigt. Zugleich muss auch die bei der Reaction frei werdende Wärme immer weggeführt werden, weil sonst die Bildung von Nitrose nicht in genügendem Maasse auftritt, und für die Zersetzung derselben das nöthige flüssige Wasser fehlt. — Lunge schlägt vor, anstatt in Bleikammern die Schwefelsäure zu fabriciren, zum Theil Thonthürme einzuführen, welche mit durchlöcherten Platten ausgesetzt sind. Unterstützt wird die Ausführung solcher Vorschläge durch die Fortschritte, welche die Herstellung von Thonwaaren in den letzten 20 Jahren gemacht hat. Leider kann über die Betriebsresultate der Schwefelsäurefabrikation in Thonthürmen noch nichts Abschliessendes berichtet werden. (Vgl. J. 1889, 384; 1895, 392.)

Für die Concentration von Kammersäure auf 60° sind die in Betrieb befindlichen Apparate nicht wesentlich verbessert worden. Ein grosser Theil der Kammersäure wird im Gloverthurme concentrirt. Die längst bekannten Apparate für das Eindampfen der Schwefelsäure, bestehend aus Bleipfannen, die auf eisernen Platten stehen und von unten geheizt werden, sind auch jetzt noch vielfach in Gebrauch. Wo es sich um Eindampfen grosser Massen von Schwefelsäure handelt, werden Abdampföfen mit oberschlägigem Feuer verwandt. Endlich concentrirt man auch noch mit Hilfe von Wasserdampf, der indirect zugeführt wird. — Die Concentration auf 66° Bé. ist insofern verbessert worden, als es gelungen ist, die Leistungsfähigkeit der Apparate zu erhöhen und den Verschleiss derselben zu vermindern. In England sind noch vielfach Glas-, auf dem Continent meist Platingefässe in Anwendung. Letztere sind besonders dadurch leistungsfähiger gemacht worden, dass man mit ganz dünnen Säureschichten arbeitet; so in dem Apparate nach Prentice (Lunge's Handb. I, S. 634), der ausserdem gewellten Boden besitzt, nach Delplace (das. S. 636), sowie nach Faure und Kessler (das. S. 648), bei dem dadurch Platin gespart wird, dass er einen aus Blei hergestellten Hut besitzt. — Eine wesentliche Verringerung des Apparatenverschleisses ist durch Heraeus (J. 1892, 292) dadurch erzielt worden, dass das Platinblech auf der von der Säure berührten Seite mit einer fest anhaftenden Goldschicht überzogen wird. Das Gold wird etwa $^1/_8$ bis $^1/_{10}$ weniger abgenutzt als Platin unter gleichen Umständen, was besonders bei der Erzeugung hochprocentiger Säure stark ins Gewicht fällt. — Ausser Glas und Platin wird auch vereinzelt Gusseisen (besonders Scheurer-Kestner, vgl. J. 1892, 294) verwandt, und ist ausserdem von L. Kessler (J. 1893, 376) ein neues Princip für das Concentriren dadurch eingeführt worden, dass man heisse Luft in die Säure bläst, welche in diesem Falle durch einen besonders construirten Apparat aus säurefestem Stein fliesst. — Nach Lunge's Patent Nr. 24402 ist es auch gelungen, durch Krystallisiren in der Kälte aus 66° Säure, von mindestens 97 Proc. Monohydrat, reines Monohydrat zu gewinnen. Man kühlt hierzu mittels einer Eismaschine Chlorcalciumlauge auf etwa —20° ab und taucht in diese Lauge Gefrierzellen ein, welche die 66° Säure enthalten, wodurch H_2SO_4 in Krystallen

ausgeschieden wird, und schwächere 66° Säure als Mutterlauge zurückbleibt.

Ferner sind erhebliche Fortschritte gemacht worden in der Herstellung von Schwefelsäureanhydrid, welches vor 20 Jahren noch ausschliesslich von der böhmischen Firma Joh. David Starck geliefert und mit 2 bis 3 Mark pro Kilo berechnet wurde. Den Hauptanstoss zur Beseitigung des von jener Firma besessenen Monopols gab Clemens Winkler durch eine i. J. 1875 erschienene Arbeit, in der er ein Verfahren angab, Schwefelsäureanhydrid direct aus Schwefligsäure und Sauerstoff durch Contactwirkung zu erzeugen. Als Contactsubstanz empfahl er platinirten Asbest (D. R. P. Nr. 4566) und als Mittel zur Erzeugung des richtigen Gasgemenges von Schwefligsäure und Sauerstoff die Zerlegung von gewöhnlicher Schwefelsäure in starker Glühhitze mit nachfolgender Beseitigung des Wasserdampfes. Letzterer Theil der Erfindung wurde wegen zu grosser Schwierigkeiten in der praktischen Ausführung aufgegeben und an manchen Orten dafür der einfachere Weg gewählt, direct Kiesofengase über die Contactsubstanz zu leiten, was allerdings einen geringeren Procentsatz von Vereinigung bedingte. Letzterer Uebelstand wurde durch das Verfahren von Schröder und Hänisch (D.R.P. Nr. 42 215) beseitigt, bei dem zuerst Schwefligsäure aus Röstgasen mit Wasser absorbirt und durch Erwärmen ein Gemisch dieser Schwefligsäure mit Luft unter höherem Druck über die glühende Contactsubstanz geleitet wird. — Die Verwendung von Sauerstoff zur Mischung mit reiner Schwefligsäure würde den letzten Schritt in dieser Entwickelungsreihe bedeuten, wenn es erst gelänge, Sauerstoff genügend billig herzustellen. Die nach anderer Richtung gemachten Versuche, Schwefelsäureanhydrid zu erzeugen, sind nur insofern nicht ohne Erfolg geblieben, als sie von der Zersetzung gewisser Sulfate ausgingen, welche in höherer Temperatur Schwefelsäureanhydrid entwickeln; so hat sich besonders Wolters (D. R. P. Nr. 3110, 6091, 12 295, 15 639) bemüht, Anhydrid herzustellen.

Bei der Sulfatfabrikation sind die Handöfen vielfach durch mechanische ersetzt worden, und zwar sowohl durch den Jones-Ofen, als die Construction von Mactear. (Vgl. Lunge: Handb. II, S. 180 und 184.) Die Sulfatfabrikation von Hargreaves (das. S. 203) hat im Allgemeinen keine grosse Verbreitung gefunden. In England ist der Hargreavesprocess mehrfach in Betrieb, in Frankreich bei Marseille und in Hautmont, in Oesterreich gar nicht, während er in Deutschland von der Chemischen Fabrik Rhenania in Stolberg und in Rheinau ausgeführt worden ist. Diese Fabrikationsweise gewährt den Vortheil, dass sie weniger Reparaturen verursacht als die Herstellung in Bleikammern und Sulfatöfen. In der Anlage ist sie indessen gerade so kostspielig, wie die getrennte Fabrikation, und bringt den Nachtheil mit sich, dass eine Einschränkung des Betriebes nicht möglich ist. Man ist gezwungen, bestimmte Mengen Sulfat herzustellen, auch wenn man lieber weniger fabriciren und statt dessen beispielsweise Schwefelsäure verkaufen wollte.

Bei der mit der Sulfatfabrikation zusammenhängenden Gewinnung von Salzsäure ist die Condensation verbessert worden. Hier haben sich die Lunge-Rohrmann'schen Plattenthürme (ebenso wie bei der Salpetersäurefabrikation) vorzüglich bewährt (J. 1895, 392). Seit mehreren Jahren hat man gute Pumpen, sowie automatisch wirkende Druckcylinder construirt, um Salzsäure zu heben, und finden solche sowohl bei der Condensation (zum Heben schwacher Salzsäure) als bei den Versendungen zum Füllen von Topfwagen vielfach Anwendung. — In dem Maasse, als die Fabrikation der Ammoniaksoda an Ausdehnung gewonnen hat, erhielt die Salzsäure einen höheren Werth, während sie bekanntlich früher als schädliches Nebenproduct vielfach zu Vegetationsschäden Veranlassung gab. In England, wo man bisher mehr Salz zur Leblanc'schen Sodafabrikation als zur Herstellung von Ammoniaksoda brauchte, also noch relativ viel Salzsäure producirte, ist der Verkaufspreis für Salzsäure nicht so sehr gestiegen, als beispielsweise in Frankreich. In Deutschland ist der Erlös für Salzsäure nur ein mässiger geblieben, weil durch Zersetzung des Chlorkaliums zur Darstellung von Potasche Salzsäure gewonnen, auch aus Chlormagnesium solche in Stassfurt hergestellt wird, und in der Zuckerindustrie der Gebrauch von Salzsäure nahezu in Wegfall gekommen ist. Auch gewisse Fabrikationen, wie die Schwefelregeneration aus Sodarückständen und die Verarbeitung von Thomasschlacke auf präcipitirten, phosphorsauren Kalk, hat man des hohen Salzsäurepreises wegen meist einstellen müssen. Endlich hat der Verbrauch von Salzsäure auch nachgelassen, weil man dieselbe durch die billigere Schwefelsäure vielfach ersetzt hat, sowie durch Schwefligsäure (z. B. bei der Extraction der Knochen für die Fabrikation von Leim). — Wo der Verkauf erheblicher Mengen von Salzsäure als solcher möglich war, wie in Frankreich und Deutschland, hat sich im Gegensatz zu England das Deacon-Verfahren der Chlorbereitung mehr Eingang verschafft. In England wurde bis vor wenigen Jahren meistentheils nach Weldon gearbeitet, weil bei der jährlichen Zersetzung von 700 000 t Salz in Sulfat hinreichende Mengen Salzsäure zur Verfügung standen (vgl. Lunge, Handbuch III, S. 329 u. 287).

Neuerdings hat sich mit der Zunahme der Ammoniakfabrikation auch dort das Deacon'sche Verfahren ausgedehnt. Bekanntlich entstand dieses Verfahren der Chlorkalkbereitung wenige Jahre nach dem Weldon'schen, ohne jedoch eine rasche Verbreitung zu finden. Vielfach war Ueberfluss an Salzsäure vorhanden und lag kein Grund vor, den complicirten Process (nach Deacon) statt des eben erst errichteten einfacheren (nach Weldon) einzuführen. Auch die Schwierigkeit, mit verdünntem Chlor starken Chlorkalk zu machen, und die dadurch bedingte kostspielige Anlage von grossen Chlorkalk-Kammern erschwerten die Einführung des Deacon'schen Verfahrens. Man hielt auch deshalb den Process für weniger vortheilhaft, weil in der Fabrik von Gaskell, Deacon & Co. in Widnes neben dem Betrieb nach der eigenen Erfindung erhebliche Mengen Chlorkalk nach Weldon hergestellt wurden.

Der gleichzeitige Betrieb nach beiden Verfahren war indess früher ganz begreiflich und wohl begründet. Beim Deacon-Process ist die Zersetzung der Salzsäure eine unvollständige, und neben Wasser und Chlor ist Chlorwasserstoff noch in erheblichen Mengen in den Gasen, welche den Zersetzer verlassen, enthalten. Der zu wässeriger Salzsäure condensirte Chlorwasserstoff wurde so lange für den Weldon-Process benutzt, bis die Zweckmässigkeit des von der Rhenania zuerst eingeführten Verfahrens, wässerige Salzsäure mit Schwefelsäure zu entgasen, anerkannt und auch in England eingeführt wurde [1]. Diese Zersetzung beruhte auf der hygroskopischen Eigenschaft der Schwefelsäure, welche P. W. Hofmann bereits im Jahre 1870 in Vorschlag brachte, um reine Salzsäure zu gewinnen. (Sein Verfahren hat sich für diesen Zweck nicht ganz bewährt, da z. B. Salzsäure, welche Arsen enthält, von dieser Beimengung durch Schwefelsäure nicht befreit wird.) — Für die Entwickelung des gasförmigen Chlorwasserstoffes aus der wässerigen Salzsäure und die Ueberführung desselben in Chlor ist die Anwendung von Schwefelsäure unter Umständen zu empfehlen, und haben sich die von der Rhenania eingeführten Apparate bewährt und auch anderweitig Verwendung gefunden. Man braucht allerdings auf 100 Th. wässerige Salzsäure von 20° Bé. 550 bis 600 Th. Schwefelsäure von 60° Bé. Der eigentliche Deacon-Process wird natürlich durch das Eindampfen der verdünnten Schwefelsäure gegenüber der directen Anwendung des Chlorwasserstoffes aus den Sulfatöfen vertheuert, aber er konnte doch an Ausdehnung gewinnen. Neuerdings scheint allerdings die elektrolytische Herstellung von Chlor allen bestehenden Fabrikationsmethoden erfolgreiche Concurrenz zu bereiten.

Bei der Ausdehnung der Ammoniaksodafabrikation gegenüber der Sodafabrikation nach Leblanc waren sowohl Solvay, als Mond bemüht, auch Chlorkalk herzustellen, um das alte Verfahren weiter zurückzudrängen. Solvay (J. 1881, 277) ging dabei vom Chlorcalcium aus, welches als Nebenproduct der Ammoniaksodafabrikation gewonnen wird, während Mond (J. 1888, 542) das Zwischenproduct Chlorammonium verwendet. Solvay machte die ersten Versuche in Dombasle und trat, als das Princip der Fabrikation festgestellt war, mit dem grossen Papierfabrikanten de Naeyer in Willebroeck bei Malines in Belgien in Verbindung. Man erhitzte in Thonthürmen von 1 m Durchmesser dort Chlorcalcium mit gebranntem Thon auf 1200 bis 1400°; es entwich hierbei neben Chlor auch Salzsäure, namentlich bei feuchten Gasen. Erst nach langwierigen und kostspieligen Versuchen, bei welchen flüssiger Chlorkalk gewonnen wurde, ist das Verfahren als zu theuer wieder aufgegeben worden. Bei Brunner, Mond & Co. in Northwich werden für die Chlorkalkfabrikation die mechanischen Apparate angewandt, welche von Langer construirt sind (J. 1887, 549). — Andere

1) Vgl. F. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie, 14. Aufl., S. *490.

mechanische Chlorkalkapparate wurden bereits 1883 in Stolberg von der Chemischen Fabrik Rhenania eingeführt. Sie sind im Laufe der Jahre wesentlich verbessert worden und haben in vielen anderen Fabriken des In- und Auslandes Verbreitung gefunden. Der Hauptvortheil besteht in der viel leichteren und gesunderen Arbeit für die bei der Chlorkalkfabrikation beschäftigten Leute. Der von der Rhenania construirte Apparat besteht aus einer Reihe horizontal übereinander liegender Röhren, in welchen sich Transportschnecken befinden (J. 1891, 386). Es gelang bisher nicht, concentrirtes Chlorgas in mechanischen Apparaten auf Chlorkalk zu verarbeiten. Die Temperatur stieg durch die heftige Reaction so sehr, dass der Chlorkalk sich zersetzte. Wenn man mit verdünntem Deacon-Gas arbeitet oder Weldon-Gas mit Luft mischt, hat sich die Anwendung des mechanischen Apparates gut bewährt.

Nach vergeblichen Versuchen von Deacon, Gossage, Bowker, Muspratt, Schloesing, Rolland u. A. hat Ernest Solvay zuerst Ammoniaksoda in grossem Maassstabe fabricirt. Solvay beschäftigte sich in Brüssel mit der Herstellung von Ammoniaksoda, als er in der dortigen Gasanstalt angestellt war, und man wegen Benutzung der Gaswasser in Verlegenheit war. Als seine Versuche beendet waren und Aussicht auf Erfolg versprachen, begann er 1863 in Couillet die Fabrikation, welche anfangs viel Mühe und Arbeit verursachte, sich dann aber von Jahr zu Jahr ausdehnte. Auf der Pariser Ausstellung 1867 erhielt Solvay nur eine Bronce-Medaille, was beweist, dass man sein Verfahren noch nicht zu würdigen wusste. Im Jahre 1873 auf der Wiener Ausstellung dagegen hat die Jury die Bedeutung dieses Fabrikationszweiges richtig erkannt und Solvay das Ehrendiplom zugesprochen. Auch Mond hatte 1883, wie aus dem Engl. Pat. 1683 hervorgeht, zuerst die Idee, aus der Chlorcalciumlauge Bleichflüssigkeit herzustellen, und zwar wollte er zunächst Calciumsuperoxyd und daraus Wasserstoffsuperoxyd gewinnen. Die in grossem Maassstabe wohl kaum ausgeführten Versuche ermunterten zur weiteren Durchführung dieses Verfahrens nicht, und nahm Mond 1886 Patente auf andere Verfahren. Er benutzte den Salmiak der Mutterlaugen, ohne ihn vorher mit Kalk zur Ammoniakgewinnung umzusetzen. Diesem Zwecke sollten die beiden unter seinem Namen bekannt gewordenen Verfahren dienen; beim ersteren sollte Nickeloxyd, beim zweiten Magnesia als Contactsubstanz benutzt werden. Nach dem Nickelverfahren (D. R. P. Nr. 40 685 u. 40 686) wurden in einem Ofen liegende, ausgemauerte Retorten mit Nickeloxydulstücken oder mit Kugeln aus Thon und Nickeloxyd oder mit Bimstein gefüllt, welcher mit Nickelsalzlösung zuerst getränkt und hierauf durch Erhitzen an der Luft mit der Metalloxydschicht bedeckt war. Bei 350° wurde dann Salmiak in die Retorten eingetragen, aus dessen Dämpfen die Salzsäure unter Chloridbildung vom Nickel aufgenommen wurde, während das entweichende Ammoniak condensirt werden konnte. Der Rest der Ammoniakdämpfe wurde durch Einleiten sauerstofffreien Generatorgases entfernt und dann bei erhöhter Temperatur von 5 bis 600°

durch trockene Luft aus dem Chlorid unter Regenerirung des Oxydes Chlor erzeugt. Der Grund, dass diese Contactsubstanz sich nicht bewährte, liegt wohl, ausser in einer Verflüchtigung des Nickelchlorids, in der Eigenschaft des Nickels, jede Menge von Kohlenoxyd, welches in den Generatorgasen enthalten war, unter Kohlensäurebildung zu zersetzen, wobei sich immer grössere Quantitäten von Kohle auf dem Nickel abscheiden, und dieses zu einem kohlenstoffhaltigen Pulver zerfällt. — Während dieses Verfahren über das Versuchsstadium nicht hinausgekommen ist, hat das Mond'sche Magnesiaverfahren [1]), wenn auch nicht in sehr grossem Maassstabe, bereits mehrere Jahre gearbeitet; der Process verläuft in 5 Phasen: 1. Die Darstellung des Salmiaks durch Ausfrieren aus den Abfalllaugen der Ammoniaksoda, wozu nach einem Patente von Jarmay Kältemaschinen benutzt werden. 2. Vergasung des Salmiaks in senkrechten, von aussen geheizten Retorten aus Gusseisen, die mit feuerfesten Steinen ausgefüttert sind, und in welche der Salmiak chargenweise eingetragen wird. 3. Abscheidung des Chlors aus den Salmiakdämpfen bei 300° durch kaolin- und chlorcalciumhaltige Magnesiakugeln in schmiedeeisernen, aufrechten Cylindern, deren Wände mit starkem Mauerwerk verkleidet sind, während Ammoniak und Wasserdampf zu Condensationsanlagen fortgehen, und die Temperatur steigt. 4. Austreibung der Ammoniakreste durch die sauerstofffreien Abgase der Sodacarbonisirapparate, welche zugleich, durch Siemens-Cowper-Erhitzer vorgewärmt, die Temperatur der Magnesiazersetzer auf 600° erhöhen. 5. Zersetzung der entstandenen Chlorverbindung durch Einleiten von 600° heisser Luft unter Erzielung eines Gases von 18 bis 20 Vol.-Proc. Chlor, vermischt mit wenig Salzsäure, wobei der Chlorgehalt schliesslich auf 3 Proc. sinkt und dieses Endgas nach erneuter Erwärmung dann einen neuen Magnesiazersetzer passirt, während zugleich kalte Luft den Zersetzer auf 350° abkühlt, so dass von Neuem Salmiakdämpfe eingeleitet werden können. — Die Vergasung des Salmiaks soll jetzt ohne Hilfe einer geschmolzenen, den Boden der Retorte bedeckenden Zinkchloridschicht vorgenommen und die Retorten nur sehr langsam durch Rückstände verunreinigt werden; die sämmtlichen Leitungen bestehen aus mit Steinen ausgesetzten Eisenrohren, die in Steinkanälen liegen, um eine Verdichtung der Dämpfe zu verhindern; die Anwendung von Antimonlegirungen scheint aufgegeben zu sein. — Die technischen Schwierigkeiten des Processes, der stets gasdichte Apparate bei Temperaturen, welche zwischen 300° und 700° schwanken, verlangt, müssen sehr bedeutend sein; Anlagekosten, Reparaturen, Brennmaterialverbrauch sind ohne Frage sehr hoch. Ebenso verlangt der Process eine stete Temperatur- und Gascontrole, häufiges Umsetzen der Gase und also sehr aufmerksame Arbeiter. Mond (address to the chemical section Liverpool 1896) selbst gab in der British association

1) Engl. Patent 65, 66, 1049, 3238 und 8308 von 1886. Lunge's Handbuch, 2. Aufl., III, S. 533.

for the advancement of science eine interessante Uebersicht über die Geschichte der Chlorfabrikation und bezeichnet am Schluss die auftauchenden elektrochemischen Verfahren als Grund dafür, dass er seinem Magnesiaprocess noch keine weitere Ausdehnung gegeben habe. — Von der Rhenania wird in Rheinau bei Mannheim nach einem Verfahren der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. auch flüssiges Chlor fabricirt und in eisernen Bomben (wie solche für Kohlensäure, Schwefligsäure und Ammoniak in Anwendung sind) versandt. (Vgl. J. 1890, 507.)

Die Fabrikation der Soda hat entsprechend dem Verbrauch in den verschiedensten Industriezweigen stetig zugenommen und ist jährlich im Durchschnitt um 4 Proc. gewachsen. Während seit Anfang des Jahrhunderts bis etwa zum Jahre 1865 ausschliesslich Soda nach dem Leblanc'schen Verfahren fabricirt wurde, trat seit 30 Jahren die Ammoniaksodafabrikation concurrirend auf. Bekanntlich ist die Reaction, nach welcher Ammoniaksoda fabricirt wird, seit 1838 durch das Engl. Patent Nr. 7713 von Dyar & Hemming veröffentlicht. In Deutschland hat zuerst Moritz Honigmann nach eigenem Verfahren unabhängig von Solvay Ammoniaksoda fabricirt. Honigmann hatte sich 1869 in Stolberg damit beschäftigt, Kohlensäure in Leblanc-Rohlauge einzuleiten, um einerseits reine Soda zu gewinnen und andererseits das Eindampfen der Rohlauge zu vermeiden. Durch die Löslichkeit des Bicarbonats waren aber die Verluste zu gross, und musste der Versuch, den er in Stolberg bei der Rhenania anstellte, aufgegeben werden. Er gründete dann, nachdem er sich einmal mit der Einleitung von Kohlensäure durch Pumpen eingehend beschäftigt hatte, auf der Kohlengrube seines Vaters in Grevenberg bei Aachen i. J. 1870 eine Ammoniaksoda-Fabrik, die bald grössere Dimensionen annahm. — Die von beiden Erfindern an den zuerst gewählten Plätzen errichteten Fabriken erwiesen sich nicht besonders ausdehnungsfähig, weil nur festes Salz zur Verfügung stand. Er wurden indessen auf Grund der gemachten Erfahrungen von Honigmann die Fabriken in Duisburg, Nürnberg, Rothenfelde, Inowrazlaw und Buckau ins Leben gerufen, während Solvay zunächst 1872 in Dombâsle bei Nancy ein grösseres Werk auf Basis von Salzsoole errichtete, dem dann bald andere Fabriken 1874 in Northwich, in Wyhlen 1880, in Bernburg 1883, in Beresniki (Russland) 1883, in Syracus (Amerika) 1884, in Ebensee 1885 (von Schaffner errichtet) und in Saaralben 1885, folgten. Alle diese Werke sind in grossartigem Maassstabe angelegt, und wird heute über 90 Proc. der Ammoniaksoda-Production der Welt von den nach Solvay arbeitenden Fabriken geliefert. Mit den wachsenden Productionszahlen Solvay's, welche in dem Pariser Ausstellungsbericht vom Jahre 1889 angegeben sind, nahm auch die Ammoniaksoda-Fabrikation in der von Mond errichteten Anlage in Northwich (Cheshire), entsprechend dem vom Gründer des Werkes gewählten Fabrikzeichen ❯, von Jahr zu Jahr zu. Die englischen Soda-Fabrikanten hatten anfangs die Bedeutung des neuen Verfahrens unter-

schätzt. — In Deutschland entwickelte sich die Ammoniaksoda-Fabrikation an verschiedenen Stellen, nahm dann besonders zu, als i. J. 1880 Solvay das Salzwerk in Wyhlen kaufte und später in Bernburg und Saaralben neue Fabriken errichtete. Infolge dessen entstand in Deutschland und in anderen Ländern eine Ueberproduction, welche vielen alten Fabriken verlustbringende Jahre brachte, bis ein Verkaufssyndicat die Preise wieder einigermaassen regelte. Die raschen Fortschritte in der Ammoniaksoda-Fabrikation wurden hauptsächlich dadurch hervorgerufen, dass in den zu einem Element oder System verbundenen Apparaten von Jahr zu Jahr mehr fabricirt wurde, und dass man den Ammoniakverlust immer mehr zu verringern lernte (vgl. Lunge's Handbuch III, S. 3 bis 129). — In Deutschland werden etwa 13 Proc. der gesammten Sodafabrikation nach dem alten Verfahren dargestellt, in Frankreich 16 Proc., in Oesterreich 36 Proc., und dehnt sich die Fabrikation von Solvay-Soda auch in Russland und Amerika mehr und mehr aus. In England beschränkte sich die Ammoniaksoda-Fabrikation lange auf die von Mond errichtete Fabrik, und Weldon erwähnt 1883, dass die Bedeutung dieses Industriezweiges den bestehenden chemischen Fabriken wie „ein Blitz aus heiterem Himmel" kam. Auch jetzt werden in Grossbritannien noch etwa 50 Proc. der Soda nach Leblanc und nur 50 Proc. nach dem Ammoniaksodaverfahren hergestellt. — Der Hauptfortschritt des Leblanc'schen Verfahrens besteht darin, dass statt der vor 20 Jahren ausschliesslich üblichen Handarbeit für das Schmelzen der rohen Soda, für das Eindampfen und Calciniren mechanische Apparate eingeführt wurden. Die mechanischen Schmelzöfen wurden zuerst in England ausgeführt. Die besten Eindampf- und Calcinirapparate hat J. Thelen in Stolberg erfunden.

Die Fabrikation des Schwefels aus den Sodarückständen war nach den combinirten Verfahren von Mond und Schaffner viele Jahre hindurch eine recht vortheilhafte. Anstatt (wie dies anfänglich von beiden Erfindern geschah) die Rückstände an der Luft wiederholt oxydiren zu lassen und auszulaugen, gelang es Mond, durch mechanisches Einblasen von Luft in die Auslaugekasten eine Schwefellauge zu erzielen, in welcher die Polysulfurete und unterschwefligsauren Salze im richtigen Verhältniss vertheilt waren, um auf Zusatz von Salzsäure (gypshaltigen) Schwefel auszufällen. Nach Schaffner's Vorschlag wurde dann die Trennung des gefällten Schwefels von Gyps unter Dampfdruck von $2^1/_2$ Atm. nach dem in Aussig zuerst eingeführten Verfahren bewirkt. Etwa 20 Jahre hindurch wurde die beschriebene Schwefelregeneration in den meisten Leblanc'schen Sodafabriken betrieben. Bei der dann eintretenden Nothwendigkeit, die Salzsäure besser zu verwerthen, konnte indessen diese Art der Schwefelgewinnung nicht mehr überall fortgesetzt werden. Rechnet man die Salzsäure nur zu 2 M. für 100 k und bedenkt, dass auf 100 k Schwefel nahezu 400 k Salzsäure verwendet werden, so ergibt sich hierfür eine Ausgabe von 8 M. auf 100 k Schwefel, während derselbe nur zu etwa 9 M. verkauft werden kann, und da für Laugen, Maschinenbetrieb, Dampf, Arbeitslöhne, Verpackung

u. dgl. auch erhebliche Kosten zu rechnen sind, würde also bei dieser Art der Schwefelregeneration nur mit Verlust gearbeitet werden können. Inzwischen tauchte 1882 das Verfahren von Schaffner & Helbig auf, welche vorschlugen, mit Hilfe von Chlormagnesium die Schwefellauge zu zersetzen. Nachdem in Aussig dieses Verfahren ausgearbeitet worden war, hatte Chance 1883 in Oldbury bei Birmingham eine Fabrik darauf gebaut, ohne jedoch vortheilhafte Betriebsresultate zu erzielen. Chance behielt jedoch die Absicht, Schwefel aus Sodarückständen zu gewinnen, unausgesetzt im Auge und versuchte, eigenen Ideen oder den Anregungen, die bereits Gossage oder Opl (D. R. P. Nr. 28067 u. 30746) gegeben hatten, folgend, mit Hilfe von Kohlensäure die Sodarückstände zu zersetzen. Seine Versuche waren von Erfolg gekrönt, und in Frankreich sowohl als auch namentlich in England bestehen Fabriken nach Chance's Verfahren. Bei der Zersetzung der in Wasser suspendirten Sodarückstände durch Kohlensäure entsteht Calciumcarbonat und Schwefelwasserstoff, und wird aus letzterem Schwefel gewonnen. Die Einzelheiten dieser Wiedergewinnung des Schwefels sind eingehend beschrieben [1]). Inzwischen sind einige Modificationen eingetreten, welche von dem ursprünglichen Vorschlag abweichen. Das aus den Sodarückständen sich entwickelnde Gas wird nicht mehr in ein an Schwefelwasserstoff reiches (mit 33 Vol.-Proc. Schwefelwasserstoff) und in ein stickstoffreiches getrennt, und nur ersteres im sogen. Claus-Ofen bei beschränkter Luftzuführung zu Wasser und Schwefel verbrannt; man kann vielmehr ein Gemenge von Schwefelwasserstoff mit Kohlensäure und Stickstoff, welches nur 25 Vol.-Proc. Schwefelwasserstoff enthält, also ein Gas, wie es direct bei Behandlung der Sodarückstände mit Kohlensäure aus dem Chance'schen Apparate gewonnen wird, im Claus-Ofen verbrennen. Wurde nach dem ersten Vorschlag der Stickstoff abgeblasen, so entwich mit demselben stets Schwefelwasserstoff, der die Nachbarschaft belästigte. Ferner sind die anfänglich beim Chance-Verfahren allenthalben eingeführten Gasometer und Gasuhren bei neueren Anlagen fortgeblieben, bei den älteren jedoch beibehalten worden. Interessant ist es ferner, dass Chance neuerdings seine frühere Idee, aus dem gefällten Calciumcarbonat Cement zu fabriciren, durchgeführt hat. Wenn trotz dieses geistreichen Verfahrens der Wiedergewinn des Schwefels, welches die bisherige Lücke in dem Ring der einzelnen Fabrikationen, welche den nun 100 Jahre alten Sodaprocess bilden, vollständig ausfüllt und die Bestrebungen so vieler Chemiker seit Gossage (1835) endlich zum Abschluss brachte, das Chance'sche Verfahren keine allgemeine Verbreitung findet und namentlich in Deutschland noch gar nicht ausgeführt worden ist, so liegt dies einestheils darin, dass die Anlage theuer ist und man bei dem fortwährendem Zurückdrängen des Leblanc'schen

1) The recovery of sulphur from alcali waste by means of lime-kilngases by Alexander M. Chance of Birmingham; vgl. Ferd. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie, 14. Aufl., S. 469.

Verfahrens die grosse Ausgabe scheut, und anderentheils in dem bei uns stets steigenden Preis für Brennmaterial. (Vgl. J. 1890, 495; 1891, 373.)

Fasst man die Fortschritte in der Sodafabrikation und in den damit im Zusammenhange stehenden Industriezweigen zusammen, so sind dieselben in den letzten 25 Jahren für deutsche Verhältnisse vor Allem durch die rationellere Arbeit, durch die stabilere Zollpolitik, die Existenz eines deutschen Patentgesetzes und die Zuhilfenahme von Ingenieuren im Fabrikbetriebe erzielt worden. Der anscheinend rohe Hüttenbetrieb einer Sodafabrik wird vielfach wissenschaftlich geprüft und überwacht. Es kommen hauptsächlich Titrirmethoden und Gasanalysen, welche von Chemikern controlirt, von Empirikern ausgeführt werden. zur Anwendung, und belaufen sich diese täglichen Untersuchungen in einer Fabrik von mässigem Umfange auf einige Hundert des Tages. Werden die Leistungen der deutschen chemischen Industrie gerade in neuester Zeit auch im Auslande rühmend hervorgehoben, so bezieht sich diese Anerkennung auf die Fortschritte in der Herstellung von Fabrikaten aus der organischen Chemie. Indessen hat sich auch die Sodafabrikation bei uns in den letzten Jahren dem Auslande gegenüber unverkennbar mehr hervorgethan, als es früher der Fall war. Die Production ist von 42500 t i. J. 1877 auf etwa 210000 t i. J. 1895 gestiegen. Die Ammoniaksoda-Fabrikation, sowie die elektrolytische Darstellung von Chlorkalk hat sich in Deutschland mehr als anderwärts selbständig entwickelt, und während früher die meisten Verfahren und Apparate vom Auslande stammten, sind in den letzten 20 Jahren auch hier eine Reihe von Apparaten construirt worden, welche von ausländischen Fabriken gerne eingeführt wurden.

Ofen zum Calciniren von Soda u. dgl. der United Alcali Company (D. R. P. Nr. 85630) ist ringförmig mit drehbarem Rührwerk. (Ausführl. Beschreibung: Z. angew. 1896, *207.)

Zur Darstellung von Aetzalkalien werden nach D. A. Peniakoff (D. R. P. Nr. 89119) klare Aluminatlaugen in bekannter Weise in Rührbottichen bearbeitet, bis der weitaus grösste Theil (bis 80 Proc.) der Thonerde ausfällt. Die dabei erhaltene klare Lauge, die nun die Gesammtmenge des Alkalis, aber nur den fünften Theil der ursprünglich in der Lösung vorhandenen Thonerde enthält, wird abgehebert und mit einer der in Lösung zurückgebliebenen Thonerde äquivalenten Menge von Erdalkali versetzt. Auf diese Weise wird das ganze Aetzalkali unter Anwendung von nur $^1/_5$ der früher angewendeten Erdalkalimenge gewonnen. Die reine Aetzalkalilösung wird von dem geringen Niederschlage abgehebert und in gewöhnlicher Weise auf Aetzalkali eingedampft und geschmolzen. Der Niederschlag, aus Erdalkalialuminat bestehend, wird mit einer Säure behandelt, um das Erdalkali oder die Thonerde in Lösung zu bringen und so von einander zu trennen. Auch die dabei verbrauchte Säuremenge beträgt nur $^1/_5$ der nach dem früheren Verfahren erforderlichen Säuremenge.

Zur Geschichte von weissem Aetznatron in Deutschland gibt G. Lunge (Z. angew. 1896, 709) werthvolle Beiträge.

Eisengehalt deutscher Sulfate. Nach H. Ost (Z. angew. 1896, 9) enthielten die Bleipfannensulfate 0,009 bis 0,029 Proc. Fe, die Eisenpfannensulfate 0,062 bis 0,130 Proc. Fe. Das Eisen der letzteren stammt zum überwiegenden Theile aus der Eisenschale und den Eisengeräthen.

Darstellung von Natriumhydrosulfid oder von Natriumsulfat und Schwefelwasserstoff aus Sodarückständen. Die Chemische Fabrik Griesheim (D. R. P. Nr. 88227) hat gefunden, dass sich Calciumsulfid schon bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Anwendung von Druck mit Natriumsulfat umsetzt, wenn man Mononatriumsulfat verwendet. Es entsteht dann jedoch nicht Natriumsulfid, sondern Natriumhydrosulfid. Die Ursache dieser glatteren Umsetzung liegt in dem Umstande, dass der im ersten Moment entstehende Schwefelwasserstoff das Calciumsulfid in Form von Calciumhydrosulfid löslich und dadurch reactionsfähig macht, wie folgende Gleichungen zeigen:



a) $CaS + 2 NaHSO_4 = Na_2SO_4 + CaSO_4 + H_2S$;



b) $CaS + H_2S = CaH_2S_2$;



c) $CaH_2S_2 + Na_2SO_4 = 2 NaHS + CaSO_4$.

Der ganze Process verläuft somit im Sinne folgender Gleichung:



d) $CaS + NaHSO_4 = NaHS + CaSO_4$.

Ausser dem wesentlichen technischen Vorzug, dass dieser Process ohne äussere Wärmezufuhr und bei gewöhnlichem Druck verläuft, besitzt er vor jenem auch sehr erhebliche ökonomische Vortheile, denn er gestattet die gegenseitige Ausnützung zweier sehr geringwerthiger Nebenproducte der chemischen Grossindustrie, nämlich der calciumsulfidhaltigen Sodarückstände und des unter dem Namen „Bisulfat“ bekannten Abfallproductes der Salpetersäurefabrikation. Das bei dem neuen Process entstehende Natriumhydrosulfid kann man entweder nach bekannten Methoden in Natriumsulfid verwandeln oder direct zu Reductionszwecken ebenso wie das Natriumsulfid verwenden. In manchen Fällen wirkt es durch seinen Wasserstoffgehalt noch etwas kräftiger als dieses. — Sollte das technische Bisulfat nicht aus reinem Mononatriumsulfat bestehen, sondern noch überflüssige Schwefelsäure enthalten, so entsteht bei seiner Verwendung neben dem Natriumhydrosulfid eine entsprechende Menge Schwefelwasserstoff:



e) $CaS + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2S$.

Dieser bleibt jedoch in der Natriumhydrosulfidlösung gelöst und kann dann ebenfalls als Reductionsmittel verwendet werden. Man kann ihn aber auch durch Erhitzen der Lösung austreiben und nach bekannten Methoden auf Schwefel verarbeiten. — Will man schliesslich den ganzen Schwefel des Calciumsulfids in Form von Schwefelwasserstoff, bezw. als freien Schwefel gewinnen, so gelingt dies, wenn man die zuerst angewendete Menge des Mononatriumsulfats verdoppelt. Diese zweite

Partie wirkt dann auf das zuerst gebildete Natriumhydrosulfid in folgender Weise ein:



f) $NaHS + NaHSO_4 = Na_2SO_4 + H_2S$,

so dass der Gesammtprocess dann nach folgender Gleichung verläuft:



g) $CaS + 2\,NaHSO_4 = CaSO_4 + Na_2SO_4 + H_2S$.

Man hat hierdurch den Vortheil, dass man auf eine sehr einfache, technisch leicht ausführbare Weise das geringwerthige Bisulfat in werthvolles Sulfat verwandeln kann. Diese Umwandlung der Sodarückstände in Schwefelwasserstoff, bezw. Schwefel besitzt vor derjenigen mittels Kohlensäure unter Druck erhebliche technische Vortheile, weil sie eine sehr einfache Apparatur gestattet; sie ist aber auch ökonomischer, weil die im Bisulfat gebundene Schwefelsäure einen sehr geringen Werth hat, während im anderen Falle eine reine und luftfreie und darum kostspielige Kohlensäure verwendet werden muss. — Man rührt das Calciumsulfid, bezw. den Sodaschlamm in grossen eisernen geschlossenen Gefässen mit Hilfe eines Rührwerkes mit etwas Wasser an und lässt allmählich eine concentrirte Bisulfatlösung hinzulaufen. Die Reaction tritt sofort unter Wärmeentwickelung ein. Nach Beendigung der Reaction trennt man das krystallinisch ausgeschiedene Calciumsulfat durch Abpressen oder Absaugen von der Lauge. Diese wird im ersten Falle entweder direct zu Reductionszwecken u. s. w. verwendet oder durch Eindampfen unter Luftabschluss, am besten im Vacuum, in Natriumhydrosulfid oder nach bekannten Methoden in Natriumsulfid verwandelt. Im zweiten Falle krystallisirt das entstandene Natriumsulfat beim Erkalten der Lauge zum grössten Theile aus; das in der Mutterlauge verbleibende wird durch weiteres Eindampfen gewonnen. Der entstandene Schwefelwasserstoff wird durch ein am Rührapparat befindliches Rohr abgeleitet. Das in beiden Fällen zurückbleibende Calciumsulfat stellt eine krystallinisch gleichmässig feinkörnige Masse dar, welche in Form eines durch Koksreste grau gefärbten sandigen Pulvers in der Landwirthschaft Verwendung finden soll.

Zur Darstellung von Alkalithiosulfat wird vom Verein chemischer Fabriken (D. R. P. Nr. 88594) Salzsoole in einem Colonnenapparat mit Ammoniak gesättigt. Die ammoniakalische Natriumchloridlauge fliesst in einen Kessel und trifft hier einen Strom Kohlensäure, welche das Alkali als schwer lösliches Bicarbonat aus der sich bildenden Chlorammoniumlauge ausfällt. Letztere wird in einen Apparat abgelassen, in welchem das Ammoniak wiedergewonnen wird, um sich dann im Colonnenapparat mit einer neuen Soole zu verbinden. Das im Kessel zurückbleibende Bicarbonat wird mit Wasser gedeckt und mit einer dem Alkalimetall äquivalenten Menge Schwefel versetzt. Hierauf wird getrennt ein Strom von Schwefligsäuregas und Wasserdampf eingeführt. Die Schwefligsäure zersetzt das Bicarbonat unter Bildung von Natriumsulfit und Freiwerden von Kohlensäure; das Natriumsulfit verbindet sich mit dem beigegebenen Schwefel zu Thiosulfat. Die Zufuhr von Schwefligsäure wird so lange fortgesetzt, bis die Reaction der Thio-

sulfatlösung nur noch eine schwach alkalische ist. In diesem Falle braucht man nicht zu befürchten, dass Schwefligsäureüberschuss die Bildung des Thiosulfats theilweise wieder rückgängig macht. — Angenommen, es seien 6 Kessel vorhanden, die in der Richtung des Gasstromes numerirt gedacht werden mögen; Fig. 117 zeigt die Kessel

Fig. 117.

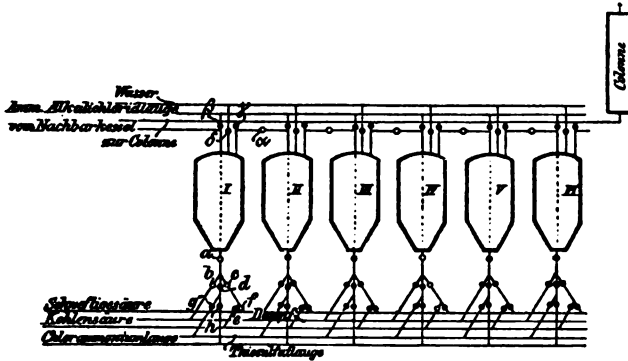


Fig. 118.

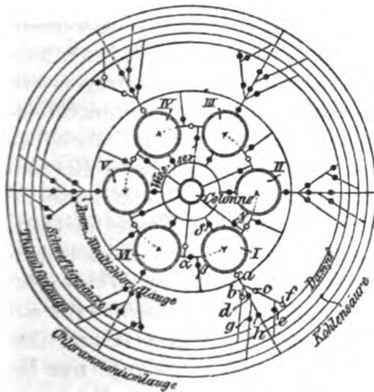
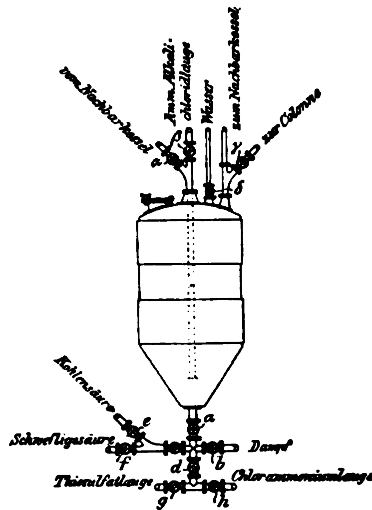


Fig. 119.



neben einander angeordnet in Ansicht und Fig. 118 die ganze Anordnung in Aufsicht, während Fig. 119 einen Kessel mit seinen Anschlüssen in grösserem Maasse zeigt. Die Kessel I bis VI sind durch doppelt gezogene Linien, die Leitungen durch einfache Linien, die geöffneten Ventile durch kleine Kreise und die geschlossenen Ventile durch entsprechende Punkte angedeutet. Wenn Salzsoole als Ausgangsproduct

angenommen wird, so enthalten die Kessel I bis III Natriumbicarbonat theils gelöst, theils in fester Form, wie es der Process gebildet hat, und eine dem Natrium äquivalente Menge Schwefel. In den Kessel I wird durch Leitung *fca* Schwefligsäuregas und durch Leitung *ba* Dampf eingeleitet. Die Dampfzufuhr wird so geregelt, dass im Apparat eine Temperatur von 90 bis 100° herrscht. Das Schwefligsäuregas zersetzt das Natriumbicarbonat unter Bildung von Natriumsulfit und Freiwerden von Kohlensäure, das Sulfit verbindet sich mit dem Schwefel zu Thiosulfat. — Die dem Kessel durch *α* entströmenden Gase, Kohlensäure und Wasserdampf, gelangen nach einander in den nächstfolgenden Kessel, den Bicarbonatgehalt desselben anwärmend und sich selbst kühlend. Der condensirte Dampf liefert das für die spätere Thiosulfatlösung nöthige Wasser. Zahl und Grösse der Kessel sind so gewählt, dass die Kohlensäure gekühlt und im Wesentlichen von Wasserdampf befreit, in den Kessel IV eintritt. Die Kessel IV bis VI sind aus dem Colonnenapparat mit ammoniakalischer Natriumchloridlösung gespeist worden. Die in IV eintretende Kohlensäure carbonisirt den Kesselinhalt. — Wenn im Verlauf des Processes die Natriumthiosulfatbildung im Kessel I beendet ist, wird dieser ausgeschaltet und das Schwefligsäuregas und der Dampf in Kessel I gerichtet. Die Thiosulfatlauge, die man leicht als concentrirte Krystallisirlauge direct erhalten kann, wird durch *adg* zur Klärung und darauffolgenden Krystallisation abgelassen. Kessel I wird sodann aus der Colonne durch *β* mit ammoniakalischer Natriumchloridlösung gefüllt und nunmehr als letzter Kessel hinter Kessel VI geschaltet. Inzwischen ist die Bicarbonatbildung in Kessel IV so weit vorgeschritten, dass dieser ausgeschaltet werden kann. Die Chlorammoniumlauge wird durch *adh* entfernt und aus ihr nach bekanntem Verfahren das Ammoniak regenerirt, welches weiter zur Herstellung neuer ammoniakalischer Natriumchloridlauge in die Colonne geleitet wird. In diese Colonne wird auch das nicht absorbirte Ammoniakgas aus dem gegen den Kessel I hin abgeschlossenen Kessel VI durch die Leitung *γ* abgeführt. Das im Kessel IV zurückbleibende Bicarbonat wird durch Leitung *δ* mit Wasser gedeckt, der Kessel mit Schwefel beschickt und dann geschlossen. Er rückt nun um eine Nummer vor und wird dritter Kessel. In dieser Weise setzt sich das Verfahren von Kessel zu Kessel fort. Dem System wird auf der einen Seite ammoniakalische Alkalichloridlauge zugesetzt und ihm auf der anderen Thiosulfat entzogen. Das Ammoniak gelangt nur bis zur Mitte des Systems, wo es dieses als Chlorammonium verlässt, um der Regeneration und frischen Alkalichloridlösung zugeführt zu werden. Die Kohlensäure, soweit es sich nicht um Verluste handelt, verlässt den Apparat überhaupt nicht, sondern bewegt sich nur im Kreislauf von einem Apparat zum andern.

Herstellung von Hydrosulfiten. Nach J. Grossmann (D. R. P. Nr. 84507) wird gewöhnlich die Reaction angenommen:



$$3\,NaHSO_3 + Zn = NaHSO_2 + ZnNa_2(SO_3)_2 + H_2O. \qquad (1)$$

Es bildet sich aber ausser dem Natriumzinksulfit immer auch noch Zinkoxyd, und ein Theil der Reaction verläuft daher wahrscheinlich folgendermaassen:



$$2\,NaHSO_3 + Zn = ZnO + Na_2SO_3 + H_2SO_2. \qquad (2)$$

Der von Bernthsen versuchte allmähliche Zusatz von Säure hat nur dann Erfolg, wenn Schwefelsäure genommen wird:



$$nNa_2SO_3 + H_2SO_4 = 2\,NaHSO_3 + Na_2SO_4 + (n-2)Na_2SO_3.$$

Wenn man nun auf die Gleichungen (1) und (2) zurückgeht, so findet man, dass bei der Reduction von Bisulfit Monosulfit gebildet wird. Es folgt also, dass vorliegende Methode es nicht nur ermöglicht, Hydrosulfit aus Monosulfit herzustellen, sondern auch die beste Ausbeute des ersteren aus Bisulfit zu erzielen, indem auch das darin vorhandene oder später gebildete Monosulfit zur Theilnahme an der Reaction zugezogen wird. Und diese Methode der Darstellung ist nicht nur auf lösliche Sulfite, Metasulfite und Bisulfite anwendbar, sondern überhaupt auf alle Salze der schwefligen Säure, die durch Schwefelsäure zersetzt werden und schweflige Säure entwickeln. Wo man es mit derartigen unlöslichen Verbindungen zu thun hat, werden dieselben mit Wasser aufgeschlemmt. Die Concentration der Sulfitlösung oder Mischung wird vortheilhaft so gehalten, dass dieselbe von 10 bis 20 Proc. gesammte schweflige Säure enthält. Das Gefäss, in dem die Reaction ausgeführt wird, ist mit einem Rührwerk versehen, und zum Zufluss der Schwefelsäure ist ein Rohr angebracht, das nahe bis an den Boden geht, so dass die sich entwickelnde schweflige Säure von der darüber stehenden Schicht absorbirt wird. Die Schwefelsäure ist am besten ungefähr 10procentig.

Werthbestimmung von Aetznatron. Nach P. Dobriner und W. Schranz (Z. angew. 1896, 455) werden 2,65 g der Probe in etwa 50 cc Wasser gelöst unter Benutzung von Phenolphtaleïn als Indicator mit Normal-Schwefelsäure unter vorsichtigem Umrühren und tropfenweisem Zusatz der Normal-Schwefelsäure bis zur Entfärbung titrirt. Man fügt noch etwa 3 cc Normalsäure hinzu, kocht etwa 5 Minuten lang zur Vertreibung der Kohlensäure und titrirt mit Normallauge zurück. Es seien für die erstere Titration a cc N.-Säure gebraucht, für die zweite nach Abzug der Normallauge b cc dann enthält die caust. Soda

2 (2 a—b) Proc. Na_2CO_3 (deutsche Grade, effectiv) entsprechend NaOH
und 4 (b—a) Proc. Na_2CO_3.

Chlor und Brom.

Die Darstellung vollkommen arsenfreier Salzsäure aus Kochsalz und roher Schwefelsäure von der üblichen Concentration gelingt nach G. Friese (Chem. Ind. 1896, 487) unter Zuhilfenahme der gebräuchlichen Apparate mit Leichtigkeit, wenn das entwickelte Salzsäuregas vor dem Einleiten in die Absorptionsgefässe genügend mit kochendem Wasser bez. Wasserdampf gewaschen wird und in Berührung bleibt.

Condensationstopf. Nach J. Walter und C. Lehmann (D. R. P. Nr. 88444) wird die Flüssigkeitsoberfläche der sog. Tourilles durch Einsetzen poröser Thonkörper vergrössert. Im Innern des Gefässes (Fig. 120 und 121) werden die Körper *A* und *B* aufgestellt, um den mit Loch und Halbloch versehenen Segmenten *N* als Unterlage zu dienen. Diese Segmente ruhen mit dem äusseren Rande auf einem an

Fig. 120.

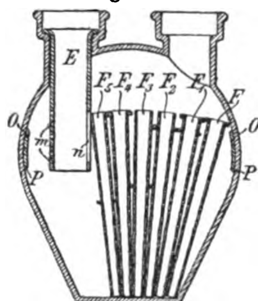
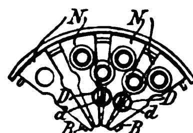


Fig. 121.



der Gefässwand befindlichen Vorsprung und dienen zur Aufstellung der porösen und mit Rand *m* versehenen Thonkörper *D*. Diese Thonkörper sind durchlöchert, um auch die Innenfläche nutzbar zu machen, und haben eine Verlängerung nach unten, um das Umfallen zu verhüten. Die gelochten Cylinder bez. Thonkörper *D* dienen dazu, um auch den mittleren Raum der Gefässe ausnutzen zu können, und sind mit einem flachen Steg *d*, der in der Mitte des Cylinders bis oben befestigt ist, versehen. Der untere Theil von *d* wird zwischen die Segmentspalten gesteckt und verhindert so das Umfallen der Cylinder. Sämmtliche Theile bestehen aus poröser Masse. An der unteren Seite der Segmente können noch Rippen und Stege angebracht werden, die auch nach dem oberen flachen Theile die Flüssigkeit befördern, so dass *N* über dem Flüssigkeitsspiegel bleiben kann. Die Gase circuliren durch die Schlitze zwischen *N* auch nach unten. — Eine weitere Vergrösserung der Flüssigkeitsoberfläche wird dadurch erzielt, dass im Innern der Töpfe auf dem dichten Aussenmantel ein Gürtel *O P* aus porös brennender Masse aufgetragen und zugleich mit eingebrannt wird. Dieser Gürtel erhält eine Breite von 20 bis 30 cm oder mehr und wird so bemessen, dass er auch bei höchstem Flüssigkeitsstande noch 15 bis 20 cm aus der Flüssigkeit hervorsteht und bei tiefstem Flüssigkeitsniveau doch immer noch etwas mit seinem unteren Rand eintaucht. (Vgl. Z. angew. 1896, *630.)

Chlor aus Luft und Salzsäure. Nach F. Quincke (D. R. P. Nr. 88002) arbeitet man beim Deaconprocess nicht mit Sauerstoff, da dann die Reaction zu heftig wird, sondern mit Luft, wobei die Erhitzung des Contactmaterials höher sein musste (400 bis 600°), aber wenigstens für einige Zeit das Contactmaterial die Zersetzung bewerkstelligte; wollte man 50 bis 70 Proc. der mitgeführten Salzsäure zersetzen, so liess sich

bei weitem nicht aller Sauerstoff der Luft ausnutzen, sondern es durfte, statt der theoretisch nach dem Sauerstoffgehalt der Luft möglichen 44 Volumproc., das Gemisch nur 20 bis 30 Volumproc. Salzsäure enthalten. Infolge dessen erzielt man bis jetzt ein sehr verdünntes 6- bis 9proc. Chlorgas, das in einer ausgedehnten Waschanlage von der Menge beigemischten unzersetzten Salzsäuregases befreit werden muss und bei seiner Verdünnung schwer zu verarbeiten ist. — Umgekehrt gelingt es, den relativen Gehalt der Gase an Salzsäure zu erhöhen und die Gesammtgasmenge zu verringern, wenn man durch Zugabe von reinem Sauerstoff zu dem Gemisch von Salzsäuregas und Luft die Zersetzungsbedingungen ändert. Hierbei verhindert einerseits der aus der Luft herrührende Stickstoff das Zusammenbacken des Materials, andererseits wird der Sauerstoffgehalt erhöht, ohne zugleich ein Uebermaass von Stickstoff zuzuführen und dadurch den absoluten Salzsäuregehalt der Gase unnöthig heruntersetzen zu müssen. Ferner braucht die Erhitzung des Metallsalzträgers nicht so hoch zu sein, da der stärkere Procentgehalt aufeinander wirkender Gase die Reaction bei niedrigerer Temperatur (150 bis 300°) eintreten lässt. Es steigt weiter die relative Menge des umgesetzten Salzsäuregases, d. h. es werden 90 bis 100 Proc. zersetzt, statt früher 50 bis 70 Proc.; die Chlorgase bedürfen nur noch einer kleinen Waschanlage zur Entfernung der wenigen unzersetzten Salzsäure in ihnen, und das Chlorgas wird, da sowohl die Volumproc. des Salzsäuregases im Anfangsgemisch höher genommen werden können, als auch die Zersetzungsprocente steigen, weit mehr Chlor enthalten (bis zu 15 Proc. statt jetzt 6 bis 9 Proc.). — Es bleibt sich im Princip gleich, ob man den Sauerstoff direct dem Salzsäureluftgemisch beifügt, oder ob man dies zuerst zu theilweiser Zersetzung über einen Theil der Contactsubstanz streichen lässt und dann den Sauerstoff zufügt, der es beim Passiren weiteren Contactmaterials weiter zersetzt; beispielsweise könnte man bei Entwickelung der Salzsäuregase durch Einfliessen von wässeriger Salzsäure in Schwefelsäure sogleich neben Luft Sauerstoff in diese Schwefelsäure einblasen.

Darstellung von Chlor. Nach dem Verein chemischer Fabriken (D.R.P. Nr. 86976) lassen sich die in Pat. 78348 (J. 1895, 433) beschriebenen Reactionen auch durchführen in einem Apparate, bei dem die einzelnen Theile statt übereinander neben einander angeordnet sind. In diesem Falle muss jedem Apparate A (Fig. 122 u. 123 S. 400) nur so viel Mischsäure zugetheilt werden, als in ihm sich mit Salzsäuregas umsetzen kann. Wenn z. B. für die Umsetzung zwischen Salzsäure und Salpetersäure drei Apparate A_1 A_2 A_3 zur Anwendung kommen, so ist die Mischsäure, die jedem Apparat zugetheilt wird, zu bemessen in dem Verhältniss: 69 : 23 : 8. Ferner ist jeder A-Apparat, der zur Umsetzung zwischen Salpetersäure und Salzsäure dient, so zu dimensioniren, dass in ihm nicht nur die Salpetersäure, die in jedem der Apparate zur Umsetzung gelangen kann, sich mit Salzsäuregas umsetzt, sondern dass auch die ausgenutzte Mischsäure in ihm sich mit Salzsäuregas sättigen kann.

Die aus den Apparaten A_1 A_2 A_3 abfliessende Säure gelangt durch eine gemeinsame Rohrleitung in das geschlossene Gefäss *F*, in dem sie auf

Fig. 122.

Fig. 123.

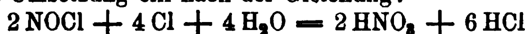
etwa 130° erwärmt und hierdurch von der gelösten Salzsäure und den in ihr enthaltenen Stickstoffverbindungen befreit wird. Fig. 122 zeigt die Führung dieser Säure bei horizontaler und Fig. 123 bei verticaler Anordnung der Apparate. — Die Stickstoffverbindungen können aus der aus den Apparaten A_1 A_2 A_3 abfliessenden ausgenutzten Mischsäure auch dadurch entfernt werden, dass man ihr flüssige Salzsäure zumischt und das Gemenge danach erhitzt. In diesem Falle können die Gefässe A_1 A_2 A_3 bei wagerechter Anordnung der Apparate und Gefäss A_1 bei verticaler Anordnung der Apparate kleiner construirt werden, da dann ihr Zweck, die ausgenutzte Mischsäure mit Salzsäuregas

zu sättigen, fortfällt. — Es wurde fernerhin die Beobachtung gemacht, dass die bei dem Process erhaltene nitrose Schwefelsäure bis zu 0,4 Proc. Chlor aufnimmt, das sich zum Theil in der Form von HCl, zum Theil in der Form von NOCl in ihr vorfindet. Die nitrose Säure erweist sich also als ein Lösungsmittel für Salzsäuregas, das als unzerlegter Rest in den Gasen enthalten ist. Ferner scheint gesättigte nitrose Schwefelsäure NOCl lösen zu können, ohne sich mit diesem umzusetzen. Wird derartige chlorhaltige nitrose Schwefelsäure in dem Gefäss *E* zerlegt, so setzt sich in ihm der als HCl gelöste Theil des Chlors um nach der Gleichung:



$$2\,HNO_3 + 6\,HCl = 2\,NOCl + 4\,Cl + 4\,H_2O.$$

Die gasförmigen Producte dieser Umsetzung gelangen in die Gefässe für die Regenerirung der Salpetersäure. Der als NOCl gelöst gewesene Theil des Chlors geht unverändert in die Gefässe über. — Im unteren Theil der Gefässe C_1 C_2, der starke warme Salpetersäure enthält, kann das Gemenge von NOCl und Cl bestehen und geht unverändert durch ihn durch. Im oberen Theile der Apparate C_1 C_2, der Wasser im Ueberschuss enthält, tritt Umsetzung ein nach der Gleichung:



$$2\,NOCl + 4\,Cl + 4\,H_2O = 2\,HNO_3 + 6\,HCl$$

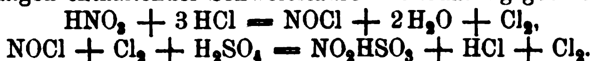
und



$$2\,NOCl + 2\,O + 2\,H_2O = 2\,HNO_3 + 2\,HCl;$$

die Producte dieser Umsetzung gehen in dem im Ueberschuss vorhandenen Wasser in Lösung. Sämmtliches in der nitrosen Schwefelsäure gelöst gewesene Chlor muss sich demnach in der Form von HCl in dem oberen Theil der Apparate C_1 C_2 aufspeichern, da es weder mit den aus C_2 abziehenden Gasen entweichen, noch mit der regenerirten Mischsäure aus Gefäss *E* abfliessen kann. Quantitative Regenerirung der Salpetersäure wird hierdurch unmöglich gemacht; es ist demnach nöthig, den Chlorgehalt der nitrosen Schwefelsäure zu entfernen. — Es wurde gefunden, dass, wenn man nitrose Schwefelsäure, die Chlor gelöst hatte, auf etwa 130° erwärmt, der grösste Theil des gelösten Chlors, etwa $^3/_4$, in Form von HCl und NOCl entweicht. Es wird daher zwischen den Auslauf von B_1 und den Einlauf in *E* ein gusseisernes Gefäss *G* eingeschaltet, das die aus den *B*-Apparaten abfliessende nitrose Schwefelsäure passiren muss und in dem diese auf etwa 130° erwärmt wird; die hierbei sich entwickelnden Gase werden in die in B_1 einführende Gasleitung geleitet. — Da der nun noch verbleibende Rest von Chlor in der Nitrose die quantitative Regenerirung der Salpetersäure durch Aufspeicherung in den *C*-Apparaten beeinträchtigt, so ist es nöthig, ihn zu entfernen. Es wird deshalb die Regenerationssäule für Salpetersäure C_1 und C_2 in etwa $^2/_3$ ihrer Höhe in 2 Th. getheilt (in dieser Höhe sammelt sich die Hauptmenge des aufgespeicherten Chlors an) und an dieser Stelle so viel der chlorhaltigen verdünnten Salpetersäure abgezogen, dass die Chlormenge derselben derjenigen Chlormenge entspricht, die in der aus Apparat *G* abfliessenden nitrosen Schwefelsäure noch enthalten war. Diese chlorhaltige Salpetersäure wird der aus *E* abfliessenden Mischsäure zugesetzt.

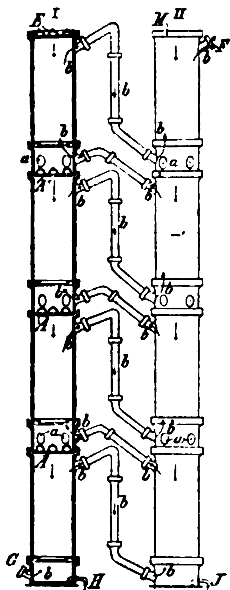
Zur Herstellung von reinem trockenen Chlor werden nach J. **Alsberg** (D.R.P. Nr. 86 079) die Salzsäuredämpfe methodisch erst mit sehr verdünnter und dann mit immer stärkerer Salpetersäure, und die salpetrigen Chlorverbindungen mit immer weniger salpetrige Verbindungen enthaltender Schwefelsäure in Berührung gebracht:



$$HNO_3 + 3\,HCl = NOCl + 2\,H_2O + Cl_2,$$
$$NOCl + Cl_2 + H_2SO_4 = NO_2HSO_3 + HCl + Cl_2.$$

Die Ausführung der ersten Reaction geschieht in einem Thurm I (Fig. 124), welcher mit durch Flüssigkeit verschliessbaren Scheidewänden *A A' A''* versehen ist. Der Thurm dient dazu, reine Salpetersäure, welche oben bei *E* zugeführt wird, und die unten bei *G* einströmende gasförmige Chlorwasserstoffsäure miteinander in Berührung zu bringen, und zwar so, dass die an Chlorwasserstoffgas reichsten Gase methodisch zunächst mit sehr verdünnter und dann nach und nach mit immer stärkerer Salpetersäure in Berührung kommen. — Die Ausführung der zweiten Reaction geschieht in einem auf gleiche Weise eingerichteten Thurm II, welcher bei *M* mit stark concentrirter Schwefelsäure gespeist wird. Die beiden Thürme sind durch Röhren verbunden, welche den Gasen in der Richtung der Pfeile *b* einen solchen Lauf geben, dass sie abwechselnd in Thurm I der Einwirkung der Salpetersäure und in Thurm II der Einwirkung der Schwefelsäure ausgesetzt werden. Die salpetrigen Chlorgase von Thurm I werden im Thurm II mit der Schwefelsäure, welche immer weniger salpetrighaltig ist, in Berührung gebracht, und so immer weiter, bis die Gase, oben im Thurm I angekommen, nur noch aus Chlorgas bestehen, welches dann durch reine Schwefelsäure strömt. — Aus den angeführten Reactionen ist zu ersehen, dass $^2/_3$ der am unteren Theile des Thurmes I eintretenden Chlorwasserstoffsäure dort oxydirt werden und auf ihrem Wege durch den unteren Raum des Thurmes II Chlor abgeben; das übrigbleibende Drittel Chlorwasserstoffgas tritt dann zu erneuter Oxydation unmittelbar über der Scheidewand *A* wieder in den Thurm I. Nach dieser zweiten Oxydation gehen die Gase, wie die Zeichnung angibt, wieder in den Thurm II, wo sie wiederum mit der schon weniger salpetrige Verbindungen enthaltenden Schwefelsäure in Berührung gebracht werden. Nach Zersetzung der salpetrigen Chlorgase bestehen die austretenden Gase grösstentheils aus Chlor, und da andererseits die Salpetersäure, ehe sie in Reaction kommt, eine bedeutende Menge Chlorwasserstoffsäure auflöst, so kann man behaupten, dass Thurm I von diesem Augenblick an nur dazu dient, die Chlorwasserstoffsäure,

Fig. 124.



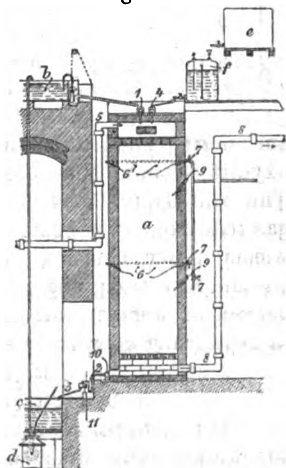
welche neben dem Chlor in den Gasen enthalten ist, durch Auflösung auszuscheiden, und Thurm II dazu, das Chlor zu trocknen, welches darauf rein und trocken, sowie für den Gebrauch fertig, bei *F* aus dem Apparate austritt. Hieraus ergibt sich, dass die Anzahl der Scheidewände (in der Zeichnung sind für jeden Thurm drei angenommen) auf zwei reducirt oder umgekehrt nach Wunsch vermehrt werden kann. — Ueber jeder Scheidewand und in der Wandung der Thürme sind Oeffnungen *a* angebracht und durch eingekittete Pfropfen verschlossen, wodurch die Reinigung und Prüfung der wichtigsten Theile ohne ein Auseinandernehmen des Apparates ermöglicht wird. — Aus Thurm I fliesst bei *H* eine mit Chlorwasserstoffsäure gesättigte und von Salpetersäure freie Flüssigkeit. Aus Thurm II fliesst bei *J* salpetrige Schwefelsäure, welche nun zur Denitrification kommt. Ehe man zu dieser Denitrification schreitet, muss zur leichten Wiedergewinnung der Salpetersäure die in der Schwefelsäure enthaltene geringe Menge Chlorwasserstoffsäure ausgetrieben werden. Zu diesem Zweck fügt man der Schwefelsäure eine der Chlorwasserstoffsäure entsprechende Menge Salpetersäure hinzu. Durch diesen Zusatz verwandelt sich die Chlorwasserstoffsäure sofort in Chlor, welches, weil in concentrirter Schwefelsäure unlöslich, dadurch ausgeschieden wird. Die Denitrification der salpetrigen Schwefelsäure geschieht in einem gewöhnlichen Denitrificator, wobei die salpetrige Säure frei und zu Salpetersäure regenerirt wird. Letztere beginnt dann den Kreislauf der Operationen von Neuem. Die durch die Denitrification verdünnte Schwefelsäure wird wieder auf ihren ursprünglichen Grad concentrirt.

Herstellung von Chlor geschieht nach P. R. Krause (D. R. P. Nr. 88 281) mit Hilfe von überhitztem Wasserdampf, und 125 bis 130° heisser Schwefelsäure. Durch die heisse Schwefelsäure wird die wässerige Salpetersäure vergast, welche nun auf die gasförmige Salzsäure derart einwirkt, dass Chlor und chlornitrose Gase und Wasserdampf entstehen; der letztere wird von der Schwefelsäure absorbirt. Es wird vorausgesetzt, dass die Menge des einströmenden Salzsäuregases bekannt ist, damit die nach der Formel:

$$6\,HCl + 2\,HNO_3 = 4\,Cl + 2\,NOCl + 4\,H_2O$$

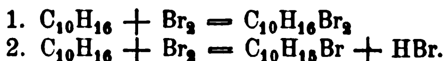
äquivalente, in den Thurm *a* (Fig. 125) einzuführende Menge Salpetersäure durch geeignete Messvorrichtungen regulirt werden kann. Ebenso wird die Schwefelsäure nach der Stärke, mit welcher sie am Fusse des Thurmes abfliesst, regulirt, so dass ihr spec. Gew. nie unter 1,45 bis 1,50 fällt. Neben dem Thurm *a* zeigt *b* einen Concentrationsapparat für die zu verwendende Schwefel-

Fig. 125.



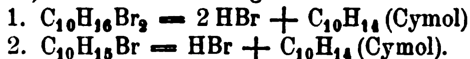
säure, welche bei 1 in den Thurm *a* eintritt und nach gethaner Arbeit durch 2 und 3 in den Behälter *c* abfliesst, von wo sie mittels der Pumpe *d* in den Concentrator *b* zurückgepumpt wird. *e* ist das Reservoir für Salpetersäure, welche durch den Messapparat *f* bei 4 in den Thurm tritt. Bei 5 wird die gasförmige Salzsäure und durch die Düsen 6 der trockene Dampf eingeführt. Letzterer kann durch die Ventile 7 regulirt werden. 8 ist der Abzugskanal für das erzeugte Chlor- und Chlornitrosegas; 9 und 10 sind seitlich am Thurm und am Boden angebrachte Thermometer und 11 ist ein Aräometer zur continuirlichen Beobachtung der Schwefelsäurestärken. — Der ganze Thurm wird zuerst mit heisser Schwefelsäure getränkt, die ununterbrochen in den Thurm einfliesst. Alsdann lässt man gasförmige Salzsäure, entweder direct aus den Sulfatöfen oder von anderen Quellen herstammend, gleichzeitig mit einer der Salzsäure äquivalenten Menge Salpetersäure ununterbrochen in den Apparat treten, ebenso trockenen Dampf, damit die durch die kalte Salpetersäure abgekühlte Schwefelsäure sofort auf ihre richtige Temperatur (125°) gebracht und darauf erhalten wird. Die abfliessende Schwefelsäure muss noch diese Temperatur zeigen, damit nicht Spuren von Salpetersäure mit fortgehen.

Zur Gewinnung von Brom wird nach F. Blau (D. R. P. Nr. 89434) das aus den bromhaltigen Flüssigkeiten auf beliebige Art freigemachte Brom bez. die dieses letztere enthaltende Flüssigkeit mit gewissen organischen Stoffen, welche mit verdünnten, bromhaltigen Lösungen unter Bildung wasserunlöslicher Bromverbindungen reagiren, innig vermischt. Als solche können Terpentinöl oder die Kohlenwasserstoffe aus Oelgas oder Phenol dienen, welche sämmtlich aus Mutterlaugen das Brom in Form von unlöslichen Verbindungen abscheiden, Terpentinöl z. B. nach:



$$1.\ C_{10}H_{16} + Br_2 = C_{10}H_{16}Br_2$$
$$2.\ C_{10}H_{16} + Br_2 = C_{10}H_{15}Br + HBr.$$

Das gebildete Gemisch von Bromirungsproducten ist in Wasser unlöslich und setzt sich aus klaren Flüssigkeiten in Gestalt schwerer, öliger Tropfen, aus trüben schäumenden Lösungen als fadenziehende, zähe Masse ab. Die von diesem Niederschlag abgezogene Flüssigkeit enthält den nach obiger Gleichung 2 gebildeten Bromwasserstoff und kann demnach ihrerseits wieder als Ausgangsmaterial für den beschriebenen Process dienen. Das hergestellte Bromirungsproduct zersetzt sich entweder schon beim Erhitzen für sich allein oder leichter mit Wasser, am vortheilhaftesten jedoch mit Wasser im Druckkessel oder mit überhitztem Wasserdampf; es entsteht hierbei Bromwasserstoff und als Nebenproduct ein wasserstoffärmerer Kohlenwasserstoff, als der zur Bromlauge hinzugesetzte (das werthvolle Cymol) nach den Gleichungen:



$$1.\ C_{10}H_{16}Br_2 = 2\,HBr + C_{10}H_{14}\ \text{(Cymol)}$$
$$2.\ C_{10}H_{15}Br = HBr + C_{10}H_{14}\ \text{(Cymol).}$$

Soll nicht Bromwasserstoff als solcher, sondern in Gestalt bromwasserstoffsaurer Salze gewonnen werden, so setzt man dem zur Zersetzung

der Bromirungsproducte dienenden Wasser die betreffende salzbildende basische Substanz zu, wie Aetzkali, Natriumcarbonat, Baryumcarbonat, Zinkoxyd, oder Reductionsmittel, wie Eisen, Zink u. s. w., wobei dann sogleich Lösungen der entsprechenden bromwasserstoffsauren Salze entstehen. Das Reactionsergebniss der Erhitzung der Bromirungsproducte mit Wasser besteht in einer geschichteten Flüssigkeit bez. einer unteren wässerigen, die Bromwasserstoffsäure oder deren Salze enthaltenden Schicht, und einer oberen, auf der ersteren schwimmenden, das Rohcymol enthaltenden Schicht. Aus der wässerigen Schicht werden in bekannter Weise die Bromwasserstoffsäure bez. Salze derselben dargestellt, während das Rohcymol durch Destillation mit oder ohne Wasserdampf und Ausfractioniren gereinigt wird.

Salpetersäure und Nitrate.

Neue Lagerstellen von Natronsalpeter. Zaracristi hat in Columbien Lager von Natriumnitrat entdeckt, welche auf ähnliche Art, wie die bekannten Vorkommen und absätzige lagerartige Nester von gewinnbarem Nitrat von $^1/_3$ bis 3 m Mächtigkeit bilden. Die Oberfläche, welche mit dem Nitratlager bedeckt ist, befindet sich im Flussgebiete des Flusses San Sebastiano in der Entfernung von etwa 100 km von der Stadt San Juan de la Cienaga. Die gewonnenen Salpetermengen könnten den Sebastianfluss abwärts verschifft und zu den Häfen von Barranquilla und Santa Maria gebracht werden, von wo der Transport in alle Verbrauchsstätten des Natronsalpeters möglich wäre. Bisher ist constatirt worden, dass die Nitratlagerstätten einen Raum von etwa 75 qkm bedecken. Die Nitratschicht breitet sich etwa 2,5 bis 6 m unter der Tagesoberfläche aus, und zwar bildet dieselbe eine Nitratimprägnation von 1 bis 14 Proc., was gegenüber dem reichen Vorkommen von Chili und Peru allerdings nicht besonders günstig zu nennen ist. Das Liegende des Nitratlagers bildet schieferiger Gyps mit Kalkmergelschichten und Verunreinigungen von Eisenoxyd und Kochsalz. Es sind also die Begleiter des Columbiasalpeters denjenigen des Chilisalpeters ähnlich, was auch auf eine ähnliche Bildungsweise schliessen lässt. Die reinen gelben oder bräunlichen reineren Ausscheidungen des Nitrats im Lager, welche im reinsten Zustande selbst weiss erscheinen und das spec. Gewicht von 2,01 besitzen, haben die Zusammensetzung von:

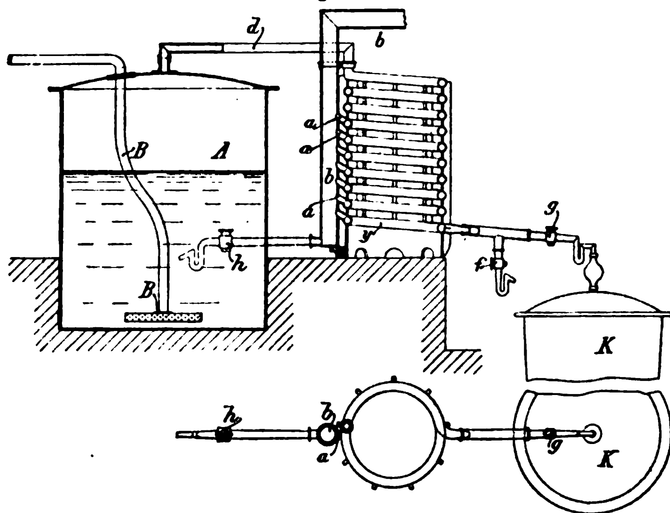
$NaNO_3$	23,1
NaCl	34,1
$CaSO_4$	8,5
$Al_2(SO_4)_3$	3,4
SiO_2	24,7
MgO	Spuren
H_2O	5,5

Das Nitrat bedarf also, um gewonnen zu werden, einer Auslaugung, da es nicht rein ausgeschieden vorkommt. (Berghzg. 1896, 392.)

Darstellung reiner concentrirter Salpetersäure. Nach F. Valentiner (D.R.P.Nr. 88321) hat sich herausgestellt, dass sich auch Salpetersäuren beliebiger Concentration, auch solche, die schon einmal gebraucht wurden, z. B. Abfallsäuren, durch Redestillation mit concentrirter Schwefelsäure im luftleeren bez. luftverdünnten Raume als hochgradige, vollkommen reine Säuren regeneriren lassen. Durch dieses Verfahren ist man in den Stand gesetzt, alle dünnen Säuren, die nach irgend einem der üblichen Verfahren gewonnen wurden und die wegen ihrer zu niedrigen Concentration als ein schwer zu verwerthender Ballast angesehen wurden, in leicht verkäufliche hochgradige Salpetersäure zu verwandeln. Wird z. B. ein Gemisch von 800 k Schwefelsäure mit 1200 k unreiner Salpetersäure vom spec. Gew. 1,40 der Destillation im luftverdünnten Raume unterworfen, so wird, da die Temperatur 100° nicht zu übersteigen braucht, fast alles Wasser nebst den übrigen Verunreinigungen von der Schwefelsäure zurückgehalten, während reine hochgradige Salpetersäure von 94 bis 96 Proc. Monohydrat überdestillirt und in den Tourills aufgefangen wird.

Zur Darstellung von halogen- und nitrosefreier Salpetersäure wird nach W. Dieterle und L. Rohrmann (D.R.P.Nr. 85240) während der Destillation durch den Inhalt des Apparates Luft geleitet. Die verwendeten Thonkühler (Fig. 126 u. 127) unterscheiden sich von anderen bekannten Kühlschlangen dadurch, dass eine

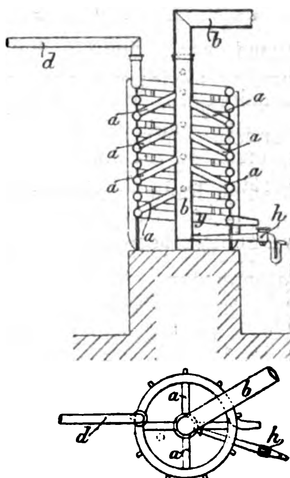
Fig. 126.



seitlich oder in der Mitte der Kühlschlange stehende Röhre *b* durch Röhrchen *a* mit je einer Kühlrohrwindung verbunden ist und in ein mit einem Syphonhahn versehenes Reservoir ausläuft. Durch diese Construction

des Kühlers wird bezweckt, dass die aus dem Entwickelungsgefäss *A* durch das Rohr *d* in den Apparat eintretende, die verunreinigenden Gase mitführende Luft, welche mittels des Rohres *B* direct in das Gemisch im Entwickelungsgefäss geblasen worden ist, aus dem Kühlrohr durch die Röhrchen *a* nach dem Rohre *b*, dem hier die Bezeichnung „Entgasungskanal" gegeben wird, getrieben bez. rasch und vollständig aus den Kühlröhren abgeführt wird. Hierdurch wird erreicht, dass der sich darin condensirenden Salpetersäure keine Gelegenheit geboten ist, diese Verunreinigungen in sich aufzunehmen. Ausserdem wird dadurch bei Anwendung von Luft einer Oxydation, überhaupt jeder chemischen Veränderung der verunreinigenden Gase vorgebeugt, welche zu ihrem Zustandekommen eine lange Reactionsdauer voraussetzt, wie dies bei der Oxydation der Nitrosen zu Salpetersäure thatsächlich der Fall ist. Damit sich die Condensation der Salpetersäure zunächst ungestört vollziehen kann, was in den obersten 3 bis 4 Windungen des Apparates geschieht, sind dieselben von einer Verbindung vermittels Kanalröhrchen mit dem Entgasungskanal *b* ausgeschlossen. Auf diese Weise wird erzielt, dass eine halogen- und nitrosenfreie Salpetersäure aus dem Kühler gewonnen wird und in dieser Beschaffenheit in die Vorlage gelangt. — Da die höchst concentrirte Salpetersäure schon bei gewöhnlicher Temperatur eine ziemlich grosse Tension besitzt, so ist nicht zu vermeiden, dass gleich zu Anfang des Einleitens von Luft in den Inhalt des Entwickelungsgefässes, bevor noch die vollständige Entchlorung und Bleichung stattgefunden hat, geringe Mengen Salpetersäure in den Kühler mitgerissen werden, die noch schwach gefärbt sind und auch eine geringere Chlorreaction aufweisen. Um diesen Vorlauf für sich aufzufangen, ist zwischen Kühler und der Vorlage ein Zweiwegrohr mit eingeschliffenen Syphonhähnen *f* und *g* angebracht. Durch den Syphonhahn *f* wird der Vorlauf aufgefangen bez. abgelassen. Nach Beendigung des Vorlaufes wird Hahn *f* geschlossen und Hahn *g* geöffnet, worauf die eigentliche Destillation ihren Anfang nimmt. Der besonders aufgefangene Vorlauf gelangt zur nächsten Destillation wieder behufs Reinigung in den Destillirkessel. Ferner ist nicht zu vermeiden, dass mit der Luft durch die Kanalröhrchen *a* nach dem Entgasungskanal *b* während der ganzen Destillationszeit geringe Mengen von Salpetersäuredämpfen mitgerissen werden, welche sich im Entgasungskanal wieder condensiren. Um diese Säure für sich auffangen zu können, erklärt sich das am unteren Ende des Entgasungskanales befindliche Reservoir mit am Boden desselben eingeschliffenem Syphon-

Fig. 127.



hahn *h*. Das Reservoir wird dadurch gebildet, dass der Entgasungskanal *b* erst in einer gewissen Länge unter den Kanalröhrchen *a* seinen Abschluss findet. Durch den Syphonhahn *h* kann nun entweder die stärkere Kanalsäure fortwährend abtropfen und dadurch für sich aufgefangen werden, oder sie gelangt durch Schliessen dieses Hahnes durch das unterste Kanalröhrchen *a* der letzten Windung *y* des Kühlers hindurch mit in die Vorlage *K* und wird dadurch mit dem anderen Destillat vereinigt. Beide Syphonhähne *f* und *h* gestatten zudem noch, während der Destillation zu jeder Zeit Proben zu entnehmen. Die in dem Kanal sich condensirende Säure ist naturgemäss stärker, wie die schon im Kühler sich condensirende Säure. Der Entgasungskanal ist im grösseren Lichtquerschnitt als die Kühlröhren angeordnet und kann, nach oben beliebig verlängert, nach einem Absorptionsapparat geleitet werden.

Die Herstellung hochgrädiger Salpetersäure aus verdünnter Säure geschieht vom Verein chemischer Fabriken (D. R. P. Nr. 85042) unter Verwendung von concentrirter Schwefelsäure. Der dazu verwendete Apparat besteht aus einer gusseisernen Destillationsblase, die aus zwei Theilen zusammengesetzt ist, nämlich dem Kessel *b* (Fig. 128 und 129) und dem Aufsatz *c*. Der obere Theil des Kessels sowie der Aufsatz *c* sind zweckmässig mit Thon bekleidet, um die Wan-

Fig. 128.

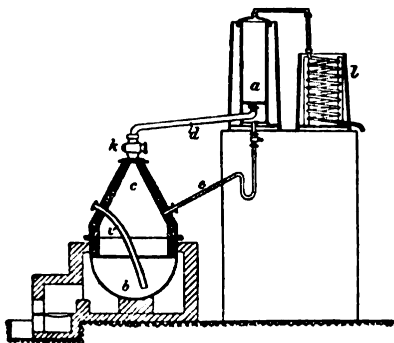
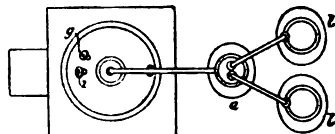


Fig. 129.



dungen vor Zerstörung durch die herunterrieselnde schwache Säure und auch diese vor der reducirenden Wirkung des Eisens zu schützen. Die mindergrädige Salpetersäure wird mit concentrirter Schwefelsäure versetzt und durch die Oeffnung *g* in den Kessel eingeführt, der durch die darunter befindliche Feuerung geheizt wird. Die sich entwickelnden Dämpfe steigen in dem Kessel in die Höhe, und die leicht condensirbaren Gase werden bereits an den Wänden des Aufsatzes *c* condensirt und fliessen in den unteren Theil des Kessels zurück, die übrigen Dämpfe steigen durch das Rohr *d* in den Thurm *a*, welcher aus Thon besteht und mit Steinen, Thonscherben oder Thonplatten gefüllt ist. Dieser Thurm ist mit Wasser umgeben, dessen Temperatur so geregelt wird, dass die Temperatur in dem Thurm ungefähr 85° beträgt und sich die durchstreichenden Wasserdämpfe in demselben condensiren und in Form von schwacher Salpetersäure durch das Syphonrohr *e* in den Kessel zurück-

fliessen. Die vom Wasser befreiten Salpetersäuredämpfe gelangen in die Condensatoren *l* und fliessen aus diesen als 95grädige Salpetersäure ab. Wenn auf diese Weise alle Salpetersäure in hochgrädiger Form aus dem Kessel abgetrieben ist, wird der Hahn *k* geschlossen und die im Kessel zurückgebliebene verdünnte Schwefelsäure vermittels Druckluft durch das Rohr *i* abgedrückt. — Dasselbe Verfahren lässt sich auch bei der Darstellung von Salpetersäure aus Salpeter und Schwefelsäure verwenden, wobei man den bisher üblichen Salpetersäureentwickler verwenden kann.

Salpetersäureregenerator. Nach C. Lehmann und J. Walter (D. R. P. Nr. 87 982) werden in dem mit Gaseinströmung *E* (Fig. 130 bis 133) und Ausströmung *A* versehenen, durch einen dichten Thonmantel MM_1 umgrenzten Raume eine Anzahl mit ziemlich grossen runden Oeffnungen versehener, porös gebrannter Thonplatten PP_1 so über einander angebracht, dass die Oeffnungen der verschiedenen Platten

Fig. 130.

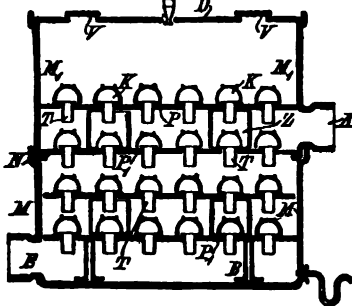


Fig. 131.

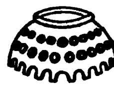


Fig. 132.

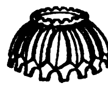
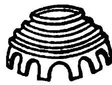


Fig. 133.

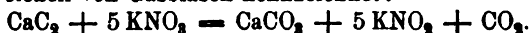


genau über einander zu liegen kommen. In den Plattenöffnungen, die einen lichten Durchmesser von 50 bis 80 mm haben, hängen cylindrische oder conische, aus porösem Material gefertigte Thonkörper, die Anhängsel *T*; überdeckt sind die Oeffnungen durch die umgekehrten Tassen ähnlichen Kappen *K*, die ebenfalls porös hergestellt sind. Die oberste, in gleicher Weise wie die übrigen ausgestattete Platte wird durch eine Streudüse, welche durch eine Mittelöffnung der dichten Deckplatte *D* in den oberen leeren Raum hineingeführt ist, mit Wasser gleichmässig benetzt; einige grössere Oeffnungen *V*, welche mit Thon- oder Glasdeckeln verschlossen sind, dienen dazu, sich von der gleichmässigen Vertheilung des Wassers jederzeit leicht überzeugen zu können. Die tassenförmigen Kappen *K* sind am unteren Rande mit Ausschnitten versehen, durch welche die Flüssigkeit in der einen und die Gase in der entgegengesetzten Richtung hindurchgehen können; ihr oberer Rand, der Tassenfuss, ist entweder glatt oder erhält kleine Ausschnitte. Die äussere Oberfläche dieser Tassen ist glatt oder erhält halbkugelige oder kegelförmige Erhöhungen (Fig. 131) oder Längsrippen (Fig. 132); zur weiteren Vergrösserung der Oberfläche können auch rinnenförmige Rundrippen (Fig. 133) angebracht werden. Die unterste Platte jedes Abschnittes wird von dem nach innen gebogenen Rande *N* des Mantels getragen, die nach oben folgenden Platten aber durch grosse Ganz- oder Halbcylinder *Z*

aus porösem Thon, die auf der unteren Platte ruhen; die unterste Platte liegt auf den Stützen *B*.

Herstellung von Salpetersäure aus Stickstoff und Sauerstoff geschieht nach Siemens & Halske (D. R. P. Nr. 85 103) mittels dunkler elektrischer Entladung. Eine praktisch verwerthbare Ausbeute erhält man, wenn man die Luft oder das Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff mit Ammoniakgas vermischt und diese Mischung der dunklen elektrischen Entladung aussetzt; dann schlägt sich festes salpetersaures Ammoniak an den Wänden des Apparates nieder, und zwar in bedeutend grösserer Menge als bei den bereits bekannten Versuchen. Wichtig ist hierbei, dass sowohl die Luft, als das Ammoniakgas sorgfältig getrocknet sind. Man kann auf diese Weise, wenn man die Mischung richtig wählt, sämmtliches Ammoniakgas in Ammoniumnitrat verwandeln. Die Wirkung wird noch verstärkt, wenn man die Luft vor deren Eintritt in den Raum der dunklen Entladung ozonisirt hat; die Hauptreaction findet jedoch stets bei dem Zusammentreffen mit dem Ammoniakgas und unter der gleichzeitigen Einwirkung der dunklen Entladung statt. — Bei der Ausführung des Verfahrens wird in der Weise vorgegangen, dass durch einen im Princip den Ozonapparaten ähnlichen Entladungsapparat ein Gemenge von Luft, welche vorher durch Schwefelsäure, und Ammoniakgas, welches vorher durch Natronkalk getrocknet ist, in langsamem Strom geführt und auf diese Weise der elektrischen Entladung ausgesetzt wird. Als eine für die praktische Ausbeute zweckmässige Gasmischung hat sich bewährt das Verhältniss von 1 Vol. Luft zu $^1/_{100}$ bis $^2/_{100}$ Vol. Ammoniak. Da ein schwacher Ammoniaküberschuss den Verlauf der Reaction nicht stört, so kann zur Sicherheit mit einem solchen gearbeitet und das entweichende Ammoniak behufs Wiedergewinnung an der Ausströmungsöffnung in einer Vorlage aufgefangen werden.

Zur Herstellung von Nitriten will E. Jacobsen (D. R. P. Nr. 86 254) Metallcarbide verwenden. Wenn man z. B. Kalisalpeter zum Schmelzen erhitzt und fein vertheiltes Calciumcarbid in die Schmelze einträgt, so findet bei fortgesetztem Erhitzen eine Reaction statt, die sich durch Entweichen von Gasblasen kennzeichnet:



$$CaC_2 + 5\,KNO_3 = CaCO_3 + 5\,KNO_2 + CO_2.$$

Nach dem Aufhören der Reaction trennt man das erhaltene geschmolzene Nitrit von dem rückständigen Calciumcarbonat und unzersetzt gebliebenem Carbid, bezw. dessen Verunreinigungen.

Zur Darstellung von Alkalinitrit schmilzt man nach L. G. Paul (D. R. P. Nr. 89 441) in einer gusseisernen Pfanne 50 k Natriumnitrat und etwa 12 k festes Aetznatron (70 Proc. Na_2O enthaltend), setzt der Schmelze unter beständigem Umrühren gepulverten Schwefel (etwa 3,5 k) in kleinen Posten hinzu, wobei man die Temperatur so regelt, dass die Schmelze in gleichmässigem, ruhigem Fluss bleibt. Dann fügt man noch 12 k Aetznatron und wie vorher noch 3,5 k Schwefel hinzu. Um die Reduction zum Abschluss zu bringen, erhitzt man die Schmelze etwas höher; die Schmelze wird dann dünnflüssiger

und schliesslich klar. Die von Zeit zu Zeit genommenen Proben der Schmelze werden in bekannter Weise auf Nitrit geprüft; die Reduction ist beendet, wenn der Procentgehalt der Schmelze an Natriumnitrit nicht mehr zunimmt.

Zur Darstellung von Nitriden will H. Mehner (D. R. P. Nr. 88 999) Sauerstoffverbindungen solcher Elemente, welche, wie Bor, Silicium, Magnesium, Titan, Vanadium u. s. w., bei hoher Temperatur Stickstoff zu binden vermögen, mit Kohle, bezw. Koks gemengt, unter gleichzeitiger Hindurchbewegung von Stickstoff, Luft oder eines elementaren, Stickstoff enthaltenden geeigneten Gasgemenges der Hitze des elektrischen Ofens aussetzen. Hierbei reducirt sich die Sauerstoffverbindung zu Bor, Silicium, Magnesium u. s. w. und treten diese mit dem Stickstoff zum Nitrid zusammen. Letzteres wird dem Ofen an geeigneter Stelle unterhalb der Zone der Elektroden entnommen.

Chilisalpeter als Düngmittel wirkt nach B. Sjollema (Chemzg. 1896, 1002) schädlich, wenn derselbe Perchlorat enthält. (Vgl. J. 1895, 452.)

Sprengstoffe.

Hexanitrodiphenylamin als Sprengmittel. Die Chemische Fabrik Griesheim (D. R. P. Nr. 86 295) verwendet das unsymmetrische Dinitrodiphenylamin, erhalten aus Dinitrochlorbenzol und Anilin. Die Nitrirung wird zweckmässig in zwei Stadien vorgenommen, wobei man zuerst mit dünner Salpetersäure ein Zwischenproduct gewinnt, das dann, ohne vorher isolirt zu werden, durch Erhitzen mit einer stärkeren Salpetersäure in das Hexanitrodiphenylamin übergeht. 100 k unsymmetrisches Dinitrodiphenylamin werden in 400 k Salpetersäure von 32° B. unter Rühren bei gewöhnlicher Temperatur eingetragen und die Nitrirung bei Wasserbadtemperatur zu Ende geführt. Nachdem von dem hellgelben, im Wesentlichen aus symmetrischem Tetranitrodiphenylamin bestehenden Zwischenproduct vom Schmelzpunkt 180° bis 190° die darüber stehende Flüssigkeit abgezogen worden, fügt man 400 k Salpetersäure von 46° B. zu und erwärmt allmählich auf die Temperatur des siedenden Wassers. Man erhält so ein hellgelbes, völlig krystallinisches Product von hoher Reinheit. Will man die Nitrirung in einer Operation vollenden, so wendet man auf 100 k Dinitrodiphenylamin 600 k Salpetersäure von 46° B. an und verfährt im übrigen ebenso. Product und Ausbeute sind jedoch dann nicht so gut, wie im anderen Falle. Die Darstellung bei Abwesenheit von Schwefelsäure bietet für die Verwendung des Hexanitrodiphenylamins zu Sprengzwecken noch einen wesentlichen Vortheil, weil es bekanntlich sehr schwierig und kostspielig ist, die letzten Spuren dieser Säure aus dem Sprengstoff zu entfernen, was seiner Haltbarkeit wegen erforderlich ist, aber niemals ganz gelingt, während sich die flüchtige Salpetersäure schon beim Trocknen des Körpers völlig entfernen lässt.

Herstellung von Sprengpulver. Vereinigte Köln-Rottweiler Pulverfabriken (D. R. P. Nr. 86568) bezwecken die Herstellung von Sicherheitssprengpulver durch eine innige, nach Art der Schwarzpulverfabrikation herbeigeführte mechanische Vermischung von salpetersaurem Ammoniak mit Thier- oder Pflanzenfett. Vorzüglich geeignet für diesen Zweck sind die flüssigen Fette, d. h. die Fettöle, wie z. B. Rüböl, Baumwollsaatöl, Leinöl u. a. m., weil sie bei der Verarbeitung mit dem Salpeter sich leicht vertheilen; doch können auch die bei Lufttemperatur halb oder ganz festen Fette, wie Palmöl, Schweinefett u. dergl., Verwendung finden, da sie bei der vorgeschriebenen Verarbeitung mit dem Salpeter ohne Zuführung künstlicher Wärme flüssig werden und sich dann ebenfalls leicht vertheilen. Bei der Herstellung dieses Gemenges kommt es auf eine möglichst feine Zerkleinerung und möglichst innige Mischung der Bestandtheile an. Die Erreichung dieses Zweckes wird angestrebt durch Anwendung von ausschliesslich mechanischen Mitteln, wie sie das in technischer Hinsicht vollkommenste Verfahren der Schwarzpulverfabrikation bietet. Das Fett wird mit dem Ammoniaksalpeter von Hand vermengt, in der Mengtrommel innig vermischt und bis zur Mehlfeinheit vorgemahlen. Der aus der Trommel kommende Satz wird darauf im Läuferwerk so lange verarbeitet, bis die denkbar feinste Zerkleinerung und denkbar innigste Mischung der beiden Stoffe erreicht ist. Das Mahlgut bietet alsdann das Aussehen einer trockenen Masse, in welcher das Fett, bezw. Fettöl so fein zertheilt ist, dass die Masse staubt. — Man nimmt z. B. 1 Th. Rüböl oder Leinöl auf je 20 Th. Ammoniaksalpeter und mengt dieselben in einem geeigneten, z. B. hölzernen Behälter von Hand. Das Gemisch wird in die Mengtrommel eingesetzt und etwa 3 Stunden lang gemengt und vorgemahlen. Der aus der Mengtrommel kommende mehlfeine Satz wird alsdann im Läuferwerk so lange geläufert, bis Staubfeinheit erreicht ist. Das Mahlgut wird gekörnt, durch Siebe von etwa 1 bis 1,5 mm Maschenweite durchgelassen, langsam getrocknet und in Patronen mit wasserdichter Umhüllung laborirt. — Die genannten Fettöle, Rüböl und Leinöl, können durch andere verseifbare Fette ersetzt werden; auch können dieselben in rohem oder gekochtem Zustande oder durch Pressluft behandelt angewendet werden. Im Mischungsverhältniss können die verschiedensten Abstufungen zwischen 1 bis 10 Th. Fett, bezw. Fettöl auf 99 bis 90 Th. Ammoniaksalpeter Anwendung finden. Endlich kann das gemahlene Gut vor der Körnung in hydraulischen Pressen zu Kuchen gepresst und alsdann in beliebige Korngrösse gebracht werden. Dem Pulver kann nach Bedarf Schwefel zugesetzt werden, und zwar bis zu einem Zwanzigstel seines Gewichtes. (Z. angew. 1896, 273.)

Tetranitrocellulose erhält man nach H. N. Warren (Chem. N. 74, 239) durch Behandeln von Trinitrocellulose mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Phosphorsäure; es ist ein kräftiger Sprengstoff.

Nitroglycerin siedet nach Lobry de Bruyn (Rev. trav. chim. Pay-Bas 14, 131) nicht unter 200°, explodirt aber schon bei 190°.

Sicherheitssprengstoff. H. v. Dahmen (D. R. P. Nr. 89871) mengt gut getrockneten Ammoniaksalpeter mit geschmolzenem Kohlenwasserstoff und setzt dem innigst vermengten Producte eine feinst gepulverte Chrom- oder Bichromverbindung zu, welche dann ebenfalls auf das Innigste vermengt werden muss. Die Verminderung der Hygroskopicität des Ammoniaksalpeters erzielt man dadurch, dass man denselben, bezw. dessen einzelne Theilchen mit dem im Wasser unlöslichen Kohlenwasserstoff überzieht. Als Beispiel zu diesem Sicherheitssprengstoff wird angeführt: salpetersaures Ammoniak 92 Th., Phenanthren 5,5, bichromsaures Kali 2,5 Th.

Rundkörnen von Schiesspulvern. Nach St. v. Romocki (D. R. P. Nr. 84598) ergibt das Abmessen von Schiesspulver um so gleichmässigere Ladungen, je mehr sich die Form der Körner der Kugelform nähert. Auch die das Entzündetwerden und Abbrennen der Ladungen regelnden Kanäle zwischen den Pulverkörnern fallen bei dieser Form am gleichmässigsten aus, so dass unter sonst gleichen Umständen rundkörniges Pulver stets die besten Präcisionsleistungen aufzuweisen hat. Die bisher zum Rundkörnen von Schiesspulvern versuchten Verfahren beruhen sämmtlich darauf, dass die Pulverkörner in rotirenden Trommeln oder dergl. durch Einwirkung auf einander abgerundet werden, und ergeben Pulver von geringer Dichte, welche die Vortheile der runden Körnerform illusorisch macht. Das vorliegende Verfahren beruht dagegen darauf, dass die Pulverkörner in plastischem Zustande (je nach der chemischen Beschaffenheit des Pulvers angefeuchtet oder erwärmt) zwischen drückenden Flächen gerollt werden. Zu seiner Ausführung können alle Vorrichtungen Anwendung finden, welche sonst zum Abrunden von Getreide (zu Graupen), von Pillen u. s. w. dienen.

Cordit. Nach O. Guttmann (Dingl. 301, 15) besteht Cordit aus einer Mischung von 58 Th. Nitroglycerin und 37 Th. Schiessbaumwolle (etwa 10 Proc. löslicher Nitrocellulose enthaltend), welche von Hand gemengt und sodann in einer Knetmaschine mit 19,2 Th. Aceton $3^1/_2$ Stunden lang behandelt wird. Hierauf werden 5 Th. Vaseline hinzugefügt und weitere $3^1/_2$ Stunden lang geknetet, wonach der entstandene Teig zu Schnüren gepresst wird. Dies geschieht entweder in Schrauben- oder hydraulischen Pressen. Die Form trägt je nach der Dicke der zu erzeugenden Schnur ein oder mehrere Mundstücke, durch welche der Teig in einer endlosen Schnur austritt. Diese wird entweder, bei dickeren Gattungen, sofort in die für die Patronen erforderliche Länge geschnitten, oder, für Gewehrpulver, wird sie selbstthätig, wie beim Zwirnspulen, auf aus Stahlblech gestanzte Trommeln in Mengen von etwa 0,5 k aufgewickelt. Das Schneiden der dickeren Gattungen geschieht entweder auf Trommeln, wie Wachsdraht, oder die Schnur läuft auf ein Transportband, welches in entsprechenden Entfernungen Messer eingesetzt hat, und geht mit diesem unter eine kleine Walze hindurch. Dies bewirkt, dass die auf den Messern liegende Schnur von der sich drehenden Rolle abgekneift wird, worauf der bedienende Junge die

Schnüre abnimmt und sie auf flache Trockenrahmen legt. Das fertige Cordit kommt in Trockenhäuser, wo es einem Luftstrome von 100° F. ($37^7/_9$° C.), je nach der Dicke der Schnur 3 bis 8 Tage lang ausgesetzt wird, um möglichst alles Aceton auszutreiben. Das getrocknete Cordit wird einer Vermengungsoperation unterzogen, wie dies bei Pulver stets der Fall war, um gleichmässige grössere Quantitäten zu erzielen. Beim Gewehrcordit geschieht dies, indem je 10 Trommeln auf eine einzige Trommel (Nr. 2), und je 6 Trommeln Nr. 2 auf eine dritte abgewickelt werden. Von dieser werden dann die 60 Schnüre auf einmal in die Patrone eingeführt und auf die erforderliche Länge abgeschnitten. — Wie alle colloïdalen rauchlosen Pulver verbrennt auch das Cordit, selbst unter dem hohen in Geschützen herrschenden Drucke, von der Oberfläche aus nach innen, und dies hat sich bei theilweise unverbrannt herausgeschleuderten Ballistit- und Corditstücken gezeigt, indem erstere ihre cubische, letztere ihre cylindrische Form so glatt beibehielten, als ob sie erst die Maschine verlassen hätten, jedoch ihre Grösse, bezw. ihr Durchmesser war bedeutend vermindert. Durch diese Eigenthümlichkeit ist es möglich, eine einzige Pulvermischung zu verwenden, und je nach dem Kaliber des Geschützes, dem Laderaume und der Rohrlänge nur die Grösse der Würfel beim Ballistit und die Dicke der Schnur beim Cordit zu verändern, um eine mehr oder minder lebhafte Verbrennung zu erzielen, da ja die Verbrennungsgeschwindigkeit in diesem Falle in dem Verhältnisse der Oberfläche zur Masse steht. Am lebhaftesten verbrennt dann natürlich solches Cordit, bei welchem die Schnüre in dünne Scheibchen, in der Form wie das österreichische Militärpulver, geschnitten werden, und man verwendet solches, bei welchem auch die die Verbrennung mässigende Vaseline weggelassen ist, zu Exercirpulver. — Die in (engl.) Dienst gestellten Corditgattungen sind die folgenden:

	0,0100 Zoll	(in kurze Stückchen geschnitten)	für Armeerevolver,
	0,0375 „	Durchm.	für das 0,303zöllige Magazinsgewehr,
11 Zoll lang	0,05 „	„	für das 12pfündige Hinterladegeschütz,
14 Zoll lang	0,20 „	„	für das 4,7zöllige Schnellfeuergeschütz,
14 Zoll lang	0,30 „	„	für das 6zöllige Schnellfeuergeschütz,
14 Zoll lang	0,50 „	„	für die 12zöllige Drahtkanone.

Die Dicke des Cordits richtet sich nach den Geschützverhältnissen, und von grosser Wichtigkeit ist insbesondere das Verhältniss des Laderaumes zur Ladedichte. $17^3/_4$ Cubikzoll Cordit wiegen 1 englisches Pfund, was fast ganz genau einem spec. Gew. von 1,600 entspricht. Man kann annehmen, dass der Gasdruck in Schnellfeuergeschützen nicht über 40 t für 1 Quadratzoll (630 at) und in den meisten gewöhnlichen Geschützen 20 t (315 at) beträgt. Würde Cordit mit einer Ladedichte von 1,600 benutzt werden, so entstünde ein Gasdruck von fast 1900 at, was keinem Geschütze zugemuthet werden kann. Bei einer Ladedichte von 54 Cubikzoll für 1 Pfund (0,525) erhält man aber nur 630 at und bei 100 Cubikzoll (0,284) niemals mehr als 315 at Gasdruck. Hieraus

folgt, dass etwaige klimatische Veränderungen des Pulvers und Geschützes, sowie der Zustand der Geschützseele und des Projectiles bei hoher Ladedichte grösseren Einfluss üben, als bei kleinerer. — Es ist bekannt, dass fast alle Nitrokörper enthaltenden Explosivstoffe eine Temperatur von 45° nicht auf die Dauer vertragen, ohne eine Zersetzung zu erleiden, welche wohl keine unmittelbare Gefahr mit sich bringt, dafür aber die ballistischen Ergebnisse des Pulvers beeinflusst. Bei Nitroglycerinpulvern, wie Cordit und Ballistit, ist auch noch die Verdampfung des Nitroglycerins in Rücksicht zu ziehen, welche selbst bei nur 40° dazu führen kann, dass in verhältnissmässig kurzer Zeit der Nitroglyceringehalt des Pulvers bedeutend fällt und das Pulver dadurch brisanter wird. Bei colloïdalen Pulvern tritt diese Verdunstung viel langsamer ein, als z. B. bei Kieselguhrdynamit, und wenn das Pulver gut hergestellt ist, so wird, wie dies bei Ballistit und Cordit thatsächlich der Fall ist, die ballistische Wirkung sich noch innerhalb der zulässigen Grenzen halten, selbst wenn das Pulver jahrelang unter ungünstigen Verhältnissen lagert. Ausgedehnte Versuche mit Cordit in Indien lassen dies sicher behaupten. — Andererseits ist es gleichfalls von der Sprenggelatine her bekannt, dass sie beim Aufthauen nach dem Gefrieren Nitroglycerin austreten lässt, und eine der in Grossbritannien vorgeschriebenen Proben besteht darin, dass die Sprenggelatine dreimal hinter einander frieren und aufthauen gelassen wird. Auch Cordit lässt beim Aufthauen minimale Mengen von Nitroglycerin austreten, welche jedoch allmählich wieder aufgesaugt werden, nachdem bei der grossen Dichte des Cordits nur die Aussenflächen hierbei ins Spiel kommen können. Der ballistische Erfolg wird jedoch weder durch grosse Kälte, noch durch Aufthauen wesentlich beeinträchtigt, wie Experimente, welche einen ganzen Winter hindurch in Quebec durchgeführt wurden, darthaten. — Ueber die allgemeinen Eigenschaften des Cordits spricht sich „Engineer“ wie folgt aus: Die gelegentliche Aussetzung in höheren Temperaturen als 38° (100° F.) in den Patronentaschen der Mannschaft und in den Munitionskästen der Kanonen verursacht keine nachtheilige Wirkung. Directes Sonnenlicht verwandelt Cordit rasch in eine stark dunkel gefärbte Masse und zerstreutes Licht hat dieselbe Wirkung, jedoch nur nach sehr viel längerem Aussetzen. Directes Licht bewirkt langsame Zersetzung; aber Schnüre, welche mehrere Jahre lang zerstreutem Lichte ausgesetzt waren, zeigten keine schätzbare chemische Veränderung, obzwar ihre Farbe viel dunkler wurde. In Folge gänzlicher Abwesenheit von Staub ist Cordit ein bemerkenswerth sicherer Explosivstoff in der Handhabung. Es kann durch einen starken Schlag zur Explosion gebracht werden, wie z. B., wenn eine auf einen Amboss gelegte Schnur mit einem Hammer getroffen wird; in einem solchen Falle explodirt der Theil, welcher sich unmittelbar unter dem Hammer befindet, aber die Explosion verpflanzt sich nicht auf die Schnur zu beiden Seiten des Hammers. Wenn es in freier Luft, oder selbst in die reglementsmässigen Kisten von 100 Pfd. eingeschlossen, angezündet wird, so

brennt es nur mit einer starken Flamme, auch wenn dies mit beträchtlichen Mengen geschieht. Es hat so ein Scheiterhaufen, welcher um acht auf einander gelegte Kisten errichtet wurde, nur den Inhalt der Kisten nach einander in dem Maasse angezündet, als das Holz derselben verbrannte, und es fand nicht nur keine Explosion statt, sondern die Deckel der Kisten wurden nur so weit geöffnet, um die Verbrennungsproducte entweichen zu lassen. Auch ein provisorisches Magazin, in welchem 2 t Cordit auf Gitterrahmen vertheilt waren, wurde 14 Tage lang auf einer Temperatur von 38° (100° F.) erhalten und dann angezündet. Es fand keine Explosion statt. Das Schieferdach wurde durch die plötzliche Gasentwickelung abgehoben, auf der Seite des Gebäudes zur Erde gebracht, und war nicht mehr beschädigt, als dem Falle zugeschrieben werden konnte; die Fenster in den Mauergiebeln waren nicht gebrochen, und die Thür musste aufgesperrt werden, um die Feuerwehr einzulassen. Es ist überhaupt schwer, Cordit zu entzünden, selbst in der Ladung eines Geschützes, und es müssen für Kanonen Initialzündungen aus Schiesswolle oder Schwarzpulver und für Kleingewehre Zündhütchen mit einer Ladung von stark feuergebendem Satze verwendet werden. Wenn aber die Initialzündung genügend ist, so sind Versager und Nachbrenner selten. — Die Erosion ist gewiss nicht grösser als bei Schwarzpulver und von einer günstigeren Art. Schwarzes und braunes Pulver fräsen aus und erzeugen rauhe unregelmässige Kanäle im Laufe, während Cordit die Oberfläche gleichmässig auszufegen scheint. Diese Wirkung ist wahrscheinlich dem Umstande zuzuschreiben, dass in den Verbrennungsproducten sich weder feste, noch flüssige Bestandtheile finden, und dass ein grosser Procentsatz von Kohlenoxyd bei hoher Temperatur vorhanden ist. Die Erosion erstreckt sich nur auf einige Kaliberlängen im Laufe, und aus diesen Gründen ist es möglich, mit Expansionsführungsringen am Geschosse die Kanone länger dienstfähig zu erhalten, als mit Schwarzpulver. Es muss berücksichtigt werden, dass die ballistischen Resultate mit Cordit in der Regel viel grösser sind, als mit Schwarzpulver. — Die britische Regierung wurde bekanntlich von Alfred Nobel wegen Verletzung seines Ballistitpatentes durch die Erzeugung des Cordits verklagt. Die angerufenen 3 Instanzen waren der Ansicht, dass Nobel nur die Verwendung von löslicher Nitrocellulose, und zwar mit absichtlichem Ausschlusse der unlöslichen, patentirte, und dass deshalb die Regierung, welche unlösliche Nitrocellulose (gewöhnliche Schiessbaumwolle mit einem der Fabrikation anhaftenden Procentsatze löslicher Nitrocellulose) gebraucht, eine Patentverletzung nicht begangen habe. Nun steht der Regierung ein neuer Process bevor, diesmal von Hiram Stevens Maxim, dem Erfinder der bekannten Schnellfeuergeschütze. Maxim hat die Mischung von Nitrocellulose, Nitroglycerin und Oel, insbesondere Ricinusöl, patentirt, während die Regierung die beiden ersteren mit Vaseline vermengt. Vom chemischen und kriegstechnischen Standpunkte aus dürfte dieser bald zur Verhandlung gelangende Process weit grösseres Interesse erwecken.

Seit etwa 2 Jahren waren Gerüchte über ein in der russischen Armee eingeführtes neues rauchloses Pulver im Umlaufe, das von Mendelejew erfunden und Pyrocollodion genannt sein sollte. Nun bringt das Journal der russischen Marine und aus ihm auszugsweise die Rev. ind. Oct. 1895, eine amtliche Aeusserung über das neue Pulver, dem Folgendes entnommen ist: Ueber Auftrag des Marineministers haben sich Mendelejew und Tscheltsow, unterstützt von einer grösseren Anzahl von Chemikern, mit dem Studium des rauchlosen Pulvers in den Jahren 1891 bis 1895 beschäftigt. Das Resultat ist die Erzeugung einer „Pyrocollodion" (aus Pyroxylin und Collodion) genannten Nitrocellulose und eines offenbar aus Pyrocollodion allein bestehenden, mit Hilfe eines Lösungsmittels gelatinirten rauchlosen Pulvers, welches zu Blättchen verschiedener Dicke verarbeitet wird. Mendelejew ging von der Idee aus, dass beim Nitriren von Baumwolle sich ausser der sogen. löslichen und unlöslichen Nitrocellulose auch noch solche in reinem Alkohol lösliche, ferner Hydrocellulose u. s. w. bilden. Es ist bekannt, dass die beiden ersteren zur Erzeugung rauchloser Pulver Verwendung finden. Mendelejew scheint nun die ausschliessliche Verwendung einer bestimmten Nitrocellulosegattung nicht als wünschenswerth zu betrachten, vielmehr darauf hingearbeitet zu haben, eine solche Nitrocellulose zu erhalten, deren Stickstoffgehalt sich zwischen der Hexa- und Tetranitrocellulose bewegt. Er beleuchtet dieses Bestreben durch den Hinweis auf sogen. „pyroxylische" Pulver, welche aus einem Gemenge von Schiessbaumwolle und Collodiumwolle bestehen, und bei welchen, wie er sagt, das Pyroxylin der explosive Factor und das „Collodion" das gelatinirende Agens sei. (?) Mendelejew fand, dass manche lösliche Nitrocellulosen in Alkohol und Aether eine Gelatine bilden, andere, niedriger nitrirte aber sich „wie Zucker" auflösen, und sein Bestreben ging dahin, eine Nitrocellulose herzustellen, welche einen der Eder'schen Pentanitrocellulose nahekommenden Stickstoffgehalt besitzt und sich doch „wie Zucker" löst. Dies ist ihm durch blosse Behandlung der Baumwolle mit einem Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure gelungen und er gibt dieser Nitrocellulose die Formel $C_{30}H_{38}(NO_2)_{12}O_{25}$. Sie steht nach ihm zwischen der Eder'schen Pentanitrocellulose mit 12,75 Proc. Stickstoff und der gewöhnlichen Collodionwolle mit 11,5 (11,11?) Proc. Stickstoff, und sie hat nach dieser Formel 12,44 Proc. Bei seinen Versuchen hat er sie, von der Eder'schen Pentanitrocellulose ganz verschieden, durch directe Reaction bekommen. Mit diesem Pyrocollodion begannen nun im J. 1892 Versuche zur Herstellung eines rauchlosen Pulvers. Es gelatinirt sich vollständig, lässt sich leicht in Platten formen, und sobald es getrocknet ist, bildet es eine homogene, transparente Masse, welche Leim oder Celluloid ähnlich ist. In geschlossenem Gefässe explodirt, hinterlässt es keine Spur eines Rückstandes. Das Pyrocollodion hält die Abel'sche Wärmeprobe bei 65° stundenlang aus, besonders wenn es vorher mit Wasser und Alkohol ausgewaschen wurde. Zu Pulver verwandelt, verträgt es Erwärmung auf 110° durch 8 Stunden,

ohne Lackmuspapier zu röthen. — Versuche in der Berthelot'schen Bombe und mit der Stauchprobe zeigten, dass man aus dem Pyrocollodion Blättchen mit einer Verbrennungsgeschwindigkeit zwischen 10 und 200 Zehntausendstel-Secunden herstellen könne, und dass die Verbrennungsdauer der Dicke der Blättchen proportional sei. Die Blättchen für Gewehrpulver haben $^1/_4$ mm Dicke, und durch thermochemische Versuche im Laboratorium wurde constatirt, dass die gleichen Geschwindigkeiten und Gasdrücke wie mit Schiesswollpulvern durch um 40 Proc. dünnere Blättchen zu erzielen sind. Das Pulver zeichnet sich durch regelmässige Resultate und durch die progressive Vergrösserung der Drucke und Geschwindigkeiten mit der Ladung aus. — Mendelejew ist von Nitroglycerinpulvern nicht besonders eingenommen. Vor Allem sagt er, enthalten sie zu wenig Sauerstoff, um den vorhandenen Kohlenstoff und Wasserstoff in Kohlenoxyd und Wasser zu verwandeln. Sodann fährt er wie folgt fort: Die Nitroglycerinpulver haben die Aufmerksamkeit nicht blos deshalb erregt, weil ihre Herstellung leicht und billig ist, sondern auch weil sie gleichmässig und plastisch sind und sich leicht in Fäden, Streifen, Würfel und Körner verschiedener Grössen, je nach der Waffe, welcher sie dienen sollen, verarbeiten lassen. Wenn man diese Pulver auf 110° erwärmt, so haben sie mehr Neigung zur Zersetzung als Schiesswollpulver. Diese Erscheinung erklärt sich durch die Thatsache, dass das zu deren Herstellung verwendete Nitroglycerin häufig mit fremden Stoffen von sehr niedrigem Schmelzpunkte vermischt ist. Wenn das unreine Nitroglycerin durch reines und krystallisirtes Nitroglycerin ersetzt wird, so ist man sicher, diesen Fehler zu vermeiden. Nichtsdestoweniger haben die fast überall zur Verwendung der Nitroglycerinpulver angestellten Versuche gezeigt, dass diese Pulver, welche für Gewehre und Kanonen von kleinem Kaliber gut sind, in Kanonen von 9 bis 12 Zoll oft schwer zu verwenden sind. Würde man den Nitroglyceringehalt vergrössern, so würden diese Pulver die Geschütze rasch zerstören. Dennoch hat man mit diesen Pulvern noch kein Bersten der Geschütze beobachtet, während solche Unfälle mit Schiesswollpulvern häufig vorkommen. Abgesehen davon, dass die Erzeugung der letzteren kostspielig ist, geben sie auch Anfangsgeschwindigkeiten, welche nicht dem durch die Explosion entwickelten Maximaldrucke entsprechen, so dass, um sie für Geschützzwecke zu verwenden, es nothwendig wäre, für jedes Kaliber die Zusammensetzung und die Dimensionen der Körner oder Blättchen zu verändern. — Mendelejew hat seinen Vergleich einigermaassen erleichtert, indem er sich mehrfach auf „pyroxylische" Pulver bezieht, aber solche mit einem absichtlichen Gemenge von löslicher und unlöslicher Nitrocellulose gibt es doch nur wenige und sie haben eine geringe Verbreitung; andererseits geht es doch nicht an, der löslichen Nitrocellulose blos eine gelatinirende Wirkung im Pulver zuzuschreiben. Die Wärmeprobe bei 65° ist wohl jetzt schon überall aufgelassen, und entweder $76^2/_3$° (180° F.) wie in England, oder 80° wie in Deutschland vorgeschrieben. Dass es möglich sei, Nitrocellulosen herzustellen, welche

„löslich wie Zucker“ sind, war Kennern geläufig. Ueberhaupt ist nächst der Cellulose selbst wohl nichts so complicirt als Nitrocellulose. Es gibt wenige Leute, welche diesen Körper eingehend studiren; aber nach jahrelangem Mühen sind sie der Frage wohl etwas näher an den Leib gerückt, gelöst haben sie dieselbe noch nicht. So viel scheint jetzt mit Berechtigung gesagt werden zu können, dass es keine scharf abgegrenzten Zwischenstufen von Nitrocellulose gibt, sondern dass es, von einer blos in Alkohol löslichen angefangen, bis zu einer blos in Aceton löslichen Nitrocellulose alle möglichen Varianten herzustellen möglich ist, von welchen manche in Aetheralkohol unlöslich sein mögen und doch einen geringeren Stickstoffgehalt haben als solche, die darin löslich sind. Welches Verhalten die Nitrocellulose in den Lösungsmitteln zeigt, ist eben so wenig aufgeklärt, und es scheint auch kaum möglich, eine scharfe Grenze zu ziehen. Wenn Mendelejew von „Gelatine bildender“ und „wie Zucker löslicher“ Nitrocellulose spricht, so denkt er sich anscheinend unter ersterer eine solche, welche mit dem Lösungsmittel blos aufquillt, ohne ihre Structur zu verändern, während die letztere eine homogene, structurlose Lösung geben soll, wie sie eben wirkliche Lösungen darstellen. Dies dürfte nicht der Fall sein. Schon Hartig hat im J. 1846 gefunden, dass mit wenig Essigäther eine dicke Gelatine entstehe, wenn aber viel davon verwendet wird, so werde sie leichtflüssig. Im J. 1847 schrieb de Vrij an Pelouze: „L'acétone transforme la pyroxyline immédiatement en une gelée transparente qui est coagulée par l'eau en des flocons blancs ayant beaucoup de ressemblance avec le coton. En employant une grande quantité d'acétone la pyroxyline est tout à fait dissoute“ (Aceton verwandelt Pyroxylin sofort in eine transparente Gelatine, welche durch Wasser in weisse, der Baumwolle sehr ähnliche Flocken coagulirt wird. Wenn man eine grosse Menge von Aceton verwendet, so wird das Pyroxylin vollständig gelöst). Dem unbewaffneten Auge erscheinen Gemenge von Schiesswolle und z. B. Aetheralkohol bald als blos aufgequollene Mischung, bald als vollständige, mehr oder weniger klare Lösung. Untersucht man aber solche Lösungen unter dem Mikroskope, so findet man, vorausgesetzt, dass dem Brechungsindex der einzelnen Bestandtheile Rechnung getragen wird, dass eine wirkliche Lösung, wie z. B. bei Zucker, nicht stattfindet, sondern dass die Schiesswolltheilchen noch immer erkennbar sind. Dies findet z. B. bei Nitroglycerinpulvern in noch deutlicherem Maasse statt, und es ist möglich, das Nitroglycerin aus einem solchen ganz zu extrahiren und eine schwammförmige, poröse Masse von der ursprünglichen Form zu erhalten, die nur aus Nitrocellulose besteht. Es scheint alles darauf hinzudeuten, dass das Bestreben der Pulvertechniker lediglich dahin gerichtet sein muss, eine solche Nitrocellulose zu erzeugen, welche neben dem gewünschten Stickstoffgehalte noch die Eigenschaft hat, sich durch das gewählte Lösungsmittel nach dessen Verdampfung in eine vollständig homogene, möglichst dichte Masse zu verwandeln, und diesen Bedingungen scheint das Pyrocollodion vollständig zu entsprechen. — Es wäre verwunderlich gewesen,

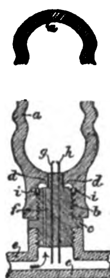
wenn man nicht versucht hätte, die Röntgen'schen Strahlen auch in der Explosivtechnik nutzbar zu machen, und solches ist in der That in London geschehen. Die Polizeibehörde hat nämlich den Inhalt von verdächtigen Bündeln, Bomben und explosiven Ladungen mit Hilfe der neuen Strahlen untersuchen lassen und gefunden, dass mancher wichtige Aufschluss dadurch erhalten werden kann, so dass es in Zukunft nicht nöthig sein wird, derlei Untersuchungen mit Gefährdung des Experimentators vorzunehmen. Nägel, Schrauben, Patronenhülsen und selbst Pulverkörner konnten auf diese Weise in den Umhüllungen entdeckt werden. Pikrinsäure und Schwarzpulver lassen die Strahlen durch, Schwefel, Kaliumchlorat und Knallquecksilber nicht.

Verfahren zur Herstellung von Schiesspulverfäden und -strängen beliebigen Profils aus gewalzter, bandförmiger Masse von Friedr. Krupp, Grusonwerk (D. R. P. Nr. 88 205) ist dadurch gekennzeichnet, dass das zu pressende Material in Gestalt einer gewickelten Rolle in den Presstopf eingesetzt und die einzelnen Wickelungen dieser Rolle dadurch an einander gepresst werden, dass eine bewegliche Dornstange in die innerste Wickelung der Rolle eintritt, die Luft zwischen den einzelnen Wickelungen verdrängt und die ganze Rolle auf diese Weise vorpresst.

Sprengpatrone. Die Actiengesellschaft Dynamit-Nobel (D. R. P. Nr. 84 514) bezweckt die Herstellung von explosionssicheren Sprengpatronen für Schlagwettergruben in der Weise, dass man den jeweilig verwendeten Sprengstoff mit einer Umhüllung von Asbestpapier versieht und in dieser Form verwendet. Dadurch soll es möglich werden, selbst solche Sprengstoffe, wie gewöhnliches Dynamit I, deren Verwendung in Schlagwettergruben aus Sicherheitsgründen bisher ausgeschlossen war, deren man sich aber wegen ihrer günstigen Wirkung gern bedient hätte, ohne jegliche Gefahr zu verwenden. Die Verpackung fast aller Sprengpatronen, unter anderen der Dynamitpatronen, und zwar auch jener des Wetter-Dynamits, bestand bisher aus paraffinirtem Papier, also aus einem mit intensiver Hitze verbrennenden und bei der Explosion mit Flammenerscheinung vergasenden Stoff, der die Explosionssicherheitsgrenze sehr beschränkte. So brachte Wetter-Dynamit bei Anwesenheit von 9 bis 10 Proc. Methangasen in freiliegenden Ladungen von über 150 g die Schlagwetter jedesmal zur Explosion; gewöhnliche Dynamitsorten aber entzündeten die Schlagwetter schon bei den geringsten Mengen unfehlbar. Umgibt man aber selbst gewöhnliches Dynamit I mit einer Asbestpapierumhüllung und zündet die so erhaltene Patrone mit 1 g-Sprengkapseln in freiliegenden Ladungen von 150, 200 und 250 g unter Streuung des empfindlichsten Kohlenstaubes selbst bei Anwesenheit von 10 Proc. Gasgemisch, so entsteht, wie vorgenommene Versuche bewiesen, keinerlei Explosion oder Zündung des Kohlenstaubes; erst bei 300 g, also bei einer in der Praxis nie zur Anwendung kommenden hohen Ladung, trat Explosion ein.

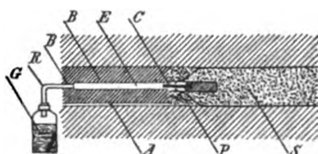
Patrone für Knallgassprengung. Nach W. A. Broichmann (D. R. P. Nr. 88612) verengt sich die Hülse *a* (Fig. 134) am unteren Theile und ist dort mit Innengewinde *C* versehen. Ein Stopfen *e*, aus nichtleitendem Material bestehend, in welchem zwei Sprengdrähte *gh* eingeschmolzen sind, bildet den Abschluss an einer vorspringenden Kante *d*. Der Stopfen *e* hat äusserlich einen sechseckigen Ansatz, mit welchem er gefasst und auf die zum Füllen dienende Rohrleitung *c* aufgeschraubt wird. Ein kleiner Bohrkanal *f*, ausserhalb des Ansatzes *d* mündend, bildet den Zutritt des Gases beim Zurückdrehen der Patrone, während die Gummimanchette *i* den Austritt nach aussen verhindert.

Fig. 134.



Die Explosion von Sprengschüssen veranlasst C. Roth (D. R. P. Nr. 84704) durch Einleiten von Gasen oder Flüssigkeiten in die Sprengpatrone. Bei dem mit einem brisanten Sprengstoff *S* (Fig. 135) beschickten Bohrloch steht der Detonator durch den Papierstreifen oder kleinen Hohlcylinder *C*, welcher auf seiner rauhen Oberfläche mit der Zündmischung bestrichen ist, mit dem Einleitungskanal *E* in Verbindung, so dass ein den letzteren durchziehender Gasstrom den einige Centimeter in den Kanal hineinragenden Streifen oder Cylinder *C* unmittelbar und ungetheilt treffen muss. Bei Verwendung von Chlor als zündunghervorrufendem Gas kann der Streifen *C*, welcher nur lose zwischen den Detonatorwandungen eingeklemmt ist und seine Endigung in der Füllmasse der Sprengkapsel findet, z. B. mit einer Mischung aus feingepulvertem Schwefel (1 Vol.) und gelbem, gefälltem Quecksilberoxyd (3 Vol.) oder mit einer aus gleichen Gewichtstheilen rothem Phosphor und Kalisalpeter bereiteten Ueberzugsmasse bekleidet werden. Werden diese oder ähnlich sich verhaltende Stoffe, die, wenn der Sprengstoff leicht entzündlich ist, statt in auch auf der Patronenhülse angebracht werden können, vom Chlorstrom oder einem ihm analog wirkenden Gas getroffen, so entzünden sie sich und verpflanzen die Entzündungstemperatur in das Innere des Detonators bez. des Sprengstoffes. Behufs Abfeuerung des Schusses wird zunächst das rechtwinklig gebogene Rohr *R* mit Thon, Gyps oder einem anderen ähnlichen Dichtungsmaterial bei *B* luftdicht in dem Einleitungskanal *E* befestigt. Sobald nun in das Gläschen *G*, welches concentrirte Salzsäure enthält, ein Röhrchen geworfen wird, das die Tempirung der Explosion durch eine Ueberlagerung von kohlensaurem Zink über seinem aus übermangansaurem oder chlorsaurem Kali bestehenden Inhalt gewährleistet, verdrängt nach Verschluss des Entwickelungsfläschchens *G* die sich entwickelnde Kohlensäure zuvörderst die in dem System enthaltene Luft. Letztere nimmt ihren Weg durch den Einleitungskanal *E*

Fig. 135.



über *P*, wo sich zusammengeballtes Papier oder ein ähnliches, Lufträume lassendes Conglomerat befindet, in den Ableitungskanal *A* nach aussen. Die nachdrängende Kohlensäure, welche zu den keinen störenden Einfluss auf die nachfolgende Zündung durch Chlor ausübenden Gasen gehört, bietet ausserdem den Vortheil, dass sie in dem Bohrloch etwa vorhandene Schlagwetter austreibt und die Explosion sonach im Medium eines inerten Gases erfolgt, sobald das zuletzt sich entwickelnde Chlor in Contact mit den zündungsfähigen Substanzen tritt. (Z. angew. 1896, 81.)

Sprengkapsel, deren Ladung zur Sicherung gegen Feuchtigkeit und Reibung durch Auflegen bez. Aufpressen einer massiven Scheibe aus Celluloid luft- und wasserdicht nach aussen abgeschlossen ist, empfehlen D. Hickie und G. Beutner (D. R. P. Nr. 88 301).

Zündschnur, welche die Zündung bez. Verbrennung ohne Feuererscheinung fortzupflanzen vermag. Nach M. Wagner (D. R. P. Nr. 88 117) wird der Faserstoff, welcher das Material des eigentlichen Zündfadens bildet, mit einem trocknenden Oel und einem die Lebhaftigkeit der Entzündung mildernden Salz mit hohem Krystallwassergehalt (Magnesiumsulfat, krystallisirte Soda, Alaun, Ammonsalze, Borate u. dgl.) imprägnirt.

Nach dem Zusatzzat. 89 063 werden dem Oele Siccative zugesetzt. — Nach ferneren Zusatzpat. 90 125 und 90 126 wird zum Tränken des Faserstoffs, woraus der Zündfaden besteht, ein Sauerstoff abgebendes Salz (Chlorat, Chromat, Manganat, Hypermanganat) neben einem trocknenden Oel und einem Salz mit hohem Krystallwassergehalt benutzt. Ferner hat sich als vortheilhaft gezeigt, nicht gewöhnliche Faserstoffe, wie Baumwolle, Jute u. dgl., anzuwenden, sondern dieselben entweder mit Nitrocellulose zu vermischen oder überhaupt nur Nitrocellulose zu verwenden.

Zündschnur. F. Herkenrath (D. R. P. Nr. 84 860) empfiehlt die Herstellung einer Zündschnur, deren Pulver oder Sprenggelatineseele mit nitrirten Fäden verbunden ist. Hierbei kann entweder der Pulver- oder Sprenggelatinestrang den nitrirten (salpetrirten) Faden einschliessen, oder die nitrirten Fäden sind um den Strang gesponnen oder geflochten, oder sie begleiten denselben in einfacher oder mehrfacher Anzahl in paralleler Lage. Das Nitriren oder Salpetriren der Fäden geht in der üblichen Weise und mit den bekannten Chemikalien vor sich. Durch Anwendung einer stärkeren oder schwächeren Nitrirungslösung, durch längere oder kürzere Einwirkung derselben auf den Faden, durch geringeres oder stärkeres Zusammenpressen des nitrirten Fadens wird die Brenngeschwindigkeit nach Erfordern bemessen.

Elastische Zündschnur für Bergbauzwecke. Nach J. Watson (D. R. P. Nr. 86 620) lagert man die Zündmassenseele zwischen zwei weichen Flächen von Textilstoffen, indem man in die Mitte der Seele einen oder mehrere Fäden glatt oder zusammengedreht einlegt, um welche herum die die Seele bildende plastische Zündmasse gelegt ist. Der

Faden wird zu diesem Zweck durch das plastische Material gezogen, welches sich in einem Gefäss befindet, aus welchem es durch einen geeigneten Druck durch passende Auslassöffnungen hindurch ausgepresst wird, derart, dass auch die Fäden durch diese Auslassöffnungen hindurchgehen und mit der Zündmasse gleichmässig fortschreitend die Seele der letzteren bilden. Diese Mittelfäden können zweckmässig vorher in eine Lösung von doppeltchromsaurem Kali getaucht werden, worauf man die Fäden trocknen lässt und dann erst in die Zündmasse einzieht. Am zweckmässigsten eignen sich für die Herstellung der verbesserten Zündschnüre alle diejenigen Zündmittel, welche plastisch sind oder plastisch gemacht werden können. Eine sich gut eignende Zündmasse wird auf folgende Weise hergestellt. In 38 Th. Nitroglycerin werden 30 Th. Nitrocellulose aufgelöst, entweder durch Anwendung von Hitze bis zu 50° bei sorgfältiger Knetung der Masse oder durch Hinzufügung von geeigneten Lösungsmitteln, wie essigsaures Aethyl u. dgl.; diese Lösung wird sorgfältig gemischt und dann noch ein Zusatz von 30 Th. gut zerkleinerten doppeltchromsauren Kaliums und 2 Th. Vaselins hinzugefügt. Hierauf wird das Ganze bis zu innigster Mischung tüchtig durchgeknetet und gemischt und, wenn erforderlich, zur Vermehrung der Formbarkeit der Masse noch ein Zusatz von 2 bis 4 Proc. Traganthgummilösung gegeben, der mit der übrigen Mischung gehörig durchgeknetet werden muss. Der mittlere durchgehende Faden sichert die Zündmasse gegen Bruch und Trennung in der Längsrichtung. Diese Mittelfäden können aus irgend einem beliebigen geeigneten Material hergestellt werden.

Vorrichtung zum Anpressen des Hütchens an Zündschnüre von H. Hohendahl (D. R. P. Nr. 86569 u. 89628).

Vorrichtung zum Anzeigen mit Zündmasse nicht oder nicht genügend gefüllter Stellen von Zündschnüren von R. Stiehler (D. R. P. Nr. 88054) besteht aus einer federnden, auf die Dicke der genügend gefüllten Zündschnur eingestellten Klemme, welche beim Durchgang nicht oder nicht genügend gefüllter Stellen der Zündschnur durch Zusammenfedern einen Alarm- oder Arretirungscontact herstellt.

Sicherheitssprengstoffe bespricht M. Georgi (Civiling. 1896, 82). Er hat mit Roburit günstige Erfahrungen gemacht und empfiehlt, der Staat solle die Ueberwachung der Sicherheitssprengstoffe übernehmen. Die Sprenggase des Kohlencarbonits in seiner jetzigen Zusammensetzung scheinen zwar im Allgemeinen weniger Beschwerden zu verursachen als es bei seiner früheren Zusammensetzung der Fall war. Aber es treten doch auch heute noch hier und da Klagen dort hervor, wo irgend einmal die Wetterführung etwas zu wünschen übrig lässt. Ja, es gibt sogar einzelne Häuer, welche die Sprenggase von Carbonit überhaupt nicht vertragen zu können behaupten. Meist sind dies Leute mit kranken Magen. Wahrscheinlich rührt dieses vom Nitroglycerin her, welches in Folge unvollkommener Verpuffung mit in die Sprenggase gelangt; denn es werden wohl von jedem Sprengstoffe selbst

bei Anwendung kräftiger Zündhütchen unter gewissen Umständen, zumal aber bei überladenen Schüssen, unzersetzte Theilchen von unmessbarer Feinheit mit in den Sprenggasen fortgerissen. Diese Theilchen müssen sich natürlich sehr rasch in der Luft zersetzen. Nitroglycerin kann also in den Sprenggasen durch deren chemische Analyse wohl niemals nachgewiesen werden. Dazu kommt nun bei den Sprenggasen des Kohlencarbonits jedenfalls noch ein grösserer Gehalt von giftigem Kohlenoyd. Freilich fehlt dieses wohl nie in kohlenstoffhaltigen Sprenggasen. Es tritt vielmehr gerade in denjenigen des gewöhnlichen Schwarzpulvers am stärksten auf, ohne dass die Häuer je darüber klagen. Beispielsweise enthält Schwarzpulver in dem wasserunlöslichen Theile der bei Versuchen im Bleicylinder aufgefangenen Sprenggase etwa 20 Proc. Kohlenoxyd, Gelatinedynamit dagegen nur 12 bis 14 Proc. Also selbst wenn das Kohlencarbonit an Kohlenoxyd reichere Sprenggase als Dynamit liefern sollte, so würde doch daraus allein eine nachtheilige Einwirkung auf den menschlichen Organismus noch nicht herzuleiten sein.

Schiessarbeit in Kohlengruben. Die Berghauptmannschaft Wien erlässt für Schlagwettergruben umfassende Sicherheitsmaassregeln (Vereinsmitth. z. Oesterr. Zft. 1896, 50). Darnach ist u. a:

die Verwendung von Schwarzpulver und anderen langsam explodirenden Sprengstoffen zur Schiessarbeit unbedingt untersagt. Beim Abthun der Schüsse dürfen nur jene centralen Zündmethoden zur Anwendung kommen, welche die Bergbehörde jeweilig als zulässig erkennt. Die Verwendung der Bickford'schen Zündschnur ist unbedingt untersagt. Das Besetzen der Schüsse mit Kohlenklein oder Kohlenstaub oder anderen brennbaren Substanzen ist untersagt; ausser Letten ist, wenn thunlich, Wasser, nasser Sand oder nasses Moos als Besatz zu verwenden.

Unmittelbar vor dem Abthun eines jeden Schusses muss das Betriebsort bis auf eine Entfernung von 10 m um das Bohrloch vom Schiessmanne (Aufsichtsorgane) sorgfältig auf das Vorkommen von Grubengas und Kohlenstaub untersucht werden.

Hat sich bei dieser Untersuchung zwar kein Kohlenstaub, wohl aber ein Grubengasgehalt von 1,5 Proc. im Wetterstrome des Betriebsortes gezeigt, so darf die Schiessarbeit nur mit Sicherheitssprengstoffen vorgenommen werden; übersteigt der Grubengasgehalt 2,5 Proc., so ist die Schiessarbeit gänzlich untersagt, desgleichen auch beim Vorhandensein von localen, in den Höhlungen der Firste mit der Sicherheitslampe constatirten explodirbaren Schlagwetteransammlungen, selbst wenn der Grubengasgehalt des Wetterstromes 2,5 Proc. nicht erreicht.

Findet sich bei dieser Untersuchung zwar kein Grubengas, wohl aber feiner, in der Luft schwebender und auf der Sohle, den Ulmen und Gezimmern abgesetzter Kohlenstaub, der vor Abthun des Schusses durch Bespritzung mit Wasser nicht vollständig beseitigt wird oder beseitigt werden kann, so ist die Schiessarbeit nur mit Sicherheitssprengstoffen gestattet; erreicht der Grubengasgehalt gleichzeitig 1,5 Proc., so ist die Schiessarbeit gänzlich untersagt.

Elektrische Zündung[1]) mit Rücksicht auf ihre Verwendung in Schlagwetter führenden Gruben bespricht

1) 1831 wurde beim Sprengen grosser Felsmassen im Hafen von New-York durch Moses Shaw zum Zünden der Minen eine Elektrisirmaschine angewendet. 1842, 1843 zündeten die Professoren Varrentrap in Braunschweig und

sehr eingehend J. v. Lauer (Oesterr. Bergh. 1896, 599). Darnach eignet sich die elektrische Zündung zum Zünden von Minen in Schlagwetter führenden Gruben, wenn bei Durchführung der bezüglichen Zündungsanlage die nöthige Vorsicht beachtet wird. Als solche Vorsicht ist zu betrachten: 1. Die Zündapparate müssen eine solche Einrichtung haben, dass bei Erregung des elektrischen Stromes keine Funkenbildungen am Apparate entstehen können. Es müssen daher die Funkenzieher gegen die äussere Luft geschützt und die Schaltvorrichtungen für die Hin- und Rückleitungen so construirt sein, dass an diesen Stellen die Bildung von Funken ausgeschlossen ist. — 2. Die Hin- und Rückleitungen sind aus isolirten Drähten, am besten aus Kabeln herzustellen, um selbst bei Kreuzung der Drähte Funkenbildungen unmöglich zu machen. — 3. Die Drahtverbindungen in den Leitungen müssen zu einem Zopfe gedreht, ohne Zwischenräume und vorragende Drahtspitzen ausgeführt, überdies mit einem Schutzmittel (Kautschukröhrchen, Naturgummiband und dergleichen) versehen sein, damit, wenn trotzdem ein Funken sich bilden sollte, ihm der Zutritt zur Grubenluft verwehrt ist. — 4. Dasselbe gilt für die Verbindungen der Leitungsdrähte der Zünder mit den Hauptleitungen. — 5. Die Leitungen zwischen den Zündern sind unbedingt aus isolirten Drähten, am besten Guttaperchadrähten, herzustellen und die Verbindungen so wie bereits angegeben, auszuführen und zu schützen, weil bei Anwendungen von blanken Drähten, zumeist bei diesen Zwischenleitungen Kreuzungen und in Folge dessen Funkenbildungen entstehen können.

Flammenerscheinungen bei Explosion verschiedener Sprengmittel hat A. Siersch (Oesterr. Bergh. 1896, *5) photographisch aufgenommen; die Abhandlung ist recht beachtenswerth.

Zur Bekämpfung der Zündung schlagender Wetter durch Sprengschüsse hat man nach F. Brzezowski (Oesterr. Bergh. 1896, 1) gut bewährte centrale Zündmethoden, den Moosbesatz, die gute Qualität des zur Verpackung verwendeten Papieres und die Sicherheitssprengstoffe bis zu der für jeden einzelnen Sprengstoff bestimmten Maximalladung.

Verhalten von Sprengstoffen gegenüber Kohlenstaub und Schlagwettern [1]) bespricht C. Pusch (Oesterr. Bergh. 1896, 640). Er findet, dass die Sicherheit der Sprengstoffe mit zunehmendem Schlagwettergehalte in umgekehrtem Verhältnisse steht und sich die Maximalladungen (mit Ausschluss von Kohlencarbonit) in den Grenzen von 750 g (Neu-Westfalit bis 6 Proc. CH_4) und 100 g (Dahmenit A bei 9 Proc. CH_4) bewegen. Gelatine-Dynamit zündete 9 Proc. Schlagwetter mit 10 g Ladung. Man erhielt also mit Hilfe dieses Sprengstoffes

---

Gätzschmann in Freiberg mittels einer, in einem erwärmten Kasten verwahrten Elektrisirmaschine und bei Anordnung einer isolirten Hin- und Rückleitung von 78,5 m Länge, 8 bis 12 Bohrlochladungen gleichzeitig.

1) Vgl. Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe (Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn), S. 562.

sehr interessante Vergleichswerthe im Hinblicke auf die Sicherheitssprengstoffe. Kohlencarbonit erwies sich unter allen Sicherheitssprengstoffen als das relativ sicherste, indem bei 6 Proc. CH_4 830 g und bei 9 Proc. 600 g Ladung noch keine Zündung ergab. Die Versuche haben die interessante Thatsache ergeben, dass bei Sprengstoffen hohen Sicherheitsgrades der Kohlenstaub auf die Entzündlichkeit des Gemisches keinen Einfluss ausübt; ferner zeigten sich Paraffin- und Ceresinumhüllungen ebenfalls als indifferent.

Sprengstoffe beim Bergwerksbetriebe in Preussen (Z. Bergh. 1896, 164). Auf Grube Sulzbach bei Saarbrücken ist nach Versuchen mit verschiedenen Sicherheitssprengstoffen das Dahmenit A zur ausschliesslichen Einführung gelangt. Zuerst wurden Versuche mit dem Dahmenit der Sicherheitssprengstoff-Actiengesellschaft zu Castrop gemacht. Die Sprengwirkung dieses Sprengstoffes war gut bei sofortiger Verwendung des angelieferten Materials und bei Anwendung von Patronen mit einem Durchmesser von über 30 mm. Die Sprengwirkung ging zurück, sobald der Sprengstoff in der Grube längere Zeit gelagert hatte oder der Durchmesser der Patrone bis auf den der gewöhnlichen Dynamitpatronen (etwa 23 mm) verringert wurde. Nachdem die Versendung des Dahmenits auf Eisenbahnen eingestellt war, wurde versuchsweise Westfalit eingeführt, welches aber dem ersteren Sprengstoffe an Sprengwirkung nicht gleich kam und sich unzuverlässiger in der Zusammensetzung erwies. Nach längerer Lagerung in der Grube wurde auch dieser Sprengstoff untauglich. Ferner kam es vor, dass nicht explodirte Reste des Sprengstoffes in den Bohrlochpfeifen zurückblieben. Neuerdings gelangt das Dahmenit A, nachdem es 2 Monate lang in mehreren Steigerabtheilungen ausprobirt worden ist, zur ausschliesslichen Verwendung. Das Dahmenit A hat eine hohe, zwischen der des Pulvers und Dahmenits stehende Sprengwirkung. Dasselbe wirkt mehr reissend als Pulver und wird in Folge dessen in der Kohle und geschichtetem Gebirge gerne gebraucht. Sofern die Gesteinsarbeiten nicht im Conglomerat stehen, wird es bei diesen von den Arbeitern dem Dynamit vorgezogen. Der Stückkohlenfall beim Dahmenit A scheint grösser zu sein als beim Westfalit. — Um einen vergleichenden Ueberblick über die Höhe der Sprengstoffkosten bei Ausgewinnung eines Flötzes zu erhalten, ist festgestellt worden, dass in dem Flötz 1 der Grube Sulzbach, welches unter fast denselben Verhältnissen seit dem Jahre 1887 mit Strebbau abgebaut wird, die Sprengstoffkosten auf 1 t Förderung betragen haben bei Anwendung von

Pulver	5,5 Pfg.
Dynamit	5 „
Dahmenit	6 „
Westfalit	6 „
Dahmenit A . . .	5,4 „

Zu gleichfalls günstigem Ergebniss führten die auf Grubenabtheilung Beust-Flötz der Grube Gerhard bei Saarbrücken mit Dahmenit A ange-

stellten Versuche, welche die Feststellung der Leistung und den Einfluss auf den Stückkohlenfall gegenüber den bisher gebräuchlichen Sprengstoffen bezweckten. In 3 schwebenden Pfeilerrückbauen des Beust-Flötzes wurde im August nur mit Pulver, im September nur mit Dahmenit A geschossen. Dabei stellten sich die Sprengstoffkosten, einschliesslich Zündung, für 1 t bei Pulver auf 3,5 Pfg., bei Dahmenit A auf 5,7 Pfg., waren also bei letzterem 2,2 Pfg. höher als bei Pulver. Mit Rücksicht auf die erzielte grössere Sicherheit gegen Schlagwetter- und Kohlenstaub-Explosionen können diese Mehrkosten von einer Einführung des Dahmenits A wenigstens in explosionsgefährlichen Arbeiten gewiss nicht abhalten. Ein ähnlicher Versuch wurde mit Dahmenit A und Gelatinedynamit in Wasserpatronen in einem strebartig getriebenen Bremsberg im Josepha-Flötz gemacht. Die Sprengstoffkosten waren in beiden Fällen auf 1 t Kohlen fast genau gleich, nämlich rund 10 Pfg. In einer ähnlichen Arbeit wurde ferner der Stückkohlenfall bei Anwendung verschiedener Sprengstoffe in der Weise bestimmt, dass jedesmal 20 Wagen über einen Baum'schen Rätter mit halb 80, halb 50 mm Lochweite gestürzt wurden. Dabei stellte sich der Stückkohlenfall bei

Pulver	zu 50,0 Proc.
Dahmenit A	„ 51,0 „
Gelatinedynamit in Wasserpatronen .	„ 44,7 „
Rönsahlit	„ 46,3 „

also bei Dahmenit A etwas höher als bei Pulver und rund 7 Proc. höher als bei Gelatinedynamit in Wasserpatronen. Bei dem bedeutenden Preisunterschied zwischen Stück- und Gries-Kohlen fällt dieser Unterschied schon sehr ins Gewicht. Auch directe Schätzungen des Stückkohlenfalles vor Ort hatten bei Dahmenit A stets bedeutend günstigere Ergebnisse als bei Gelatinedynamit. Die Rauchentwickelung war bei Dahmenit A durchschnittlich geringer als bei Dynamit und Pulver. — Mit Rücksicht auf diese Vorzüge und die Unmöglichkeit, die sachgemässe Herstellung der Wasserpatronen genügend zu beaufsichtigen, ist Dahmenit A auf der gesammten Grubenabtheilung in schlagwettergefährlichen Kohlenarbeiten durchweg an Stelle des Gelatinedynamits eingeführt worden.

Auf der Königsgrube in Oberschlesien wurden die Versuche mit dem von der deutschen Lithotrit-Actiengesellschaft zu Arnsdorf in Sachsen gelieferten Lithotrit fortgesetzt. Die angewandten Patronen bestanden aus comprimirtem Lithotrit in Pergamentpapier und waren 10 cm lang bei einem Durchmesser von 30 mm. Zur Zündung wurde die auf dem Werke gebräuchliche Zündschnur benutzt. Bei einem Preise von 1,20 M. für 1 k ergab sich, dass ein mit Hilfe von Lithotrit gewonnener Kasten Steinkohle 6mal mehr an Sprengmaterial kostete als ein mit Pulver gewonnener, während die vom Erfinder besonders betonte Vermehrung des Stückkohlenfalls nicht so bedeutend war, dass sie die Mehrkosten aufwöge. Weitere Versuche mit Lithotrit beim Streckenbetrieb und bei der Gesteinsarbeit, auch mit gestampftem und in Blechhülsen von 36 cm Länge gefülltem Material, sowie mit ceresinirten Patronen vor nassen

Oertern hatten denselben ungünstigen Erfolg. Günstiger waren auf demselben Werke die Erfolge mit dem von der Westfälisch-Anhaltischen Sprengstoff-Actiengesellschaft gelieferten Westfalit. Bei Anwendung von annähernd der halben Gewichtsmenge der sonst erforderlichen Pulvermenge wurden im Pfeiler- und Streckenbetrieb insofern im Allgemeinen günstige Ergebnisse gewonnen, als besonders in klüftiger Kohle die Leistungen des Westfalits diejenigen des Pulvers übertrafen, ohne dass die Zertrümmerung der Kohle dabei grösser gewesen wäre. Rechnet man auch noch zwei weitere Vorzüge des Westfalits hinzu, nämlich seine Ungefährlichkeit und die schwache Entwickelung von Gasen bei der Explosion, so erscheint gleichwohl auf Gruben, welche keine Schlagwetter oder gefährlichen Kohlenstaub entwickeln, eine Verdrängung des Schwarzpulvers durch Westfalit ausgeschlossen, da der Preis des letzteren sich im Verhältniss wesentlich höher stellt als der des Pulvers. Hierzu treten noch zwei andere Uebelstände, dass nämlich Westfalit für nasse Arbeiten nicht zu gebrauchen ist, und dass die bisher gelieferten Patronen einen übermässig grossen Durchmesser besitzen. — Auf der Abtheilung Godullaschacht der consolidirten Paulus-Hohenzollern-Grube (Bergrevier Süd-Beuthen) sind im Laufe des verflossenen Jahres durch einen Vertreter der Westfalit-Fabrik ebenfalls Versuche mit diesem Sprengstoffe in sehr fester, durchwachsener Kohle ausgeführt worden. Dieselben haben nicht sehr günstige Ergebnisse gehabt, indem einerseits die Wirkung des Westfalits kaum derjenigen des auf Godullaschacht allgemein gebrauchten comprimirten Pulvers gleichkam, andererseits die Kosten für die Sprengmaterialien für den Centner Kohle sich annähernd auf das doppelte erhöhten. — Auf der Königsgrube in Oberschlesien wurde beim Betriebe von Querschlägen, sowie von nassen Strecken versuchsweise Guhrdynamit von Nahnsen & Co. in Dömitz a/Elbe angewandt. Dasselbe hat eine röthliche Farbe und ist trocken und spröde. Es ergab sich, dass bei im allgemeinen gleichen Verhältnissen der Verbrauch an diesem Guhrdynamit erheblich grösser ist als der des bisher angewandten hellgelben, teigigen und sich fettig anfühlenden Dynamits, so dass bei gleichen Preisen beider (100 k kosten 145 M.) die Verwendung des Guhrdynamits bedeutend kostspieliger sein würde. Ein weiterer Uebelstand des Nahnsen'schen Sprengstoffes ist der, dass letzterer nur in 2 Patronenlängen, zu 6 und 13 cm, versandt wird. Bei dem dadurch oft nothwendig werdenden Zerschneiden der Patronen ergab sich, dass, besonders beim Besetzen von nassen Bohrlöchern, Theile der Patronen immer wieder herausgezogen wurden, ein Beweis, dass die Patronen sich nicht an die Wandungen des Bohrloches anschmiegten. Es musste daher der Bohrlochsdurchmesser um 4 mm vermindert werden. Ausserdem reizten die durch den Schuss entstandenen Gase des Guhrdynamits stärker zum Husten als das bisher verwendete Dynamit, auch war der Geruch der Gase ein unangenehm stechender. — Die Berginspection zu Lüneburg hat einige Versuche mit dem neuen, der Hauptsache nach aus Nitrocellulose bestehenden Sprengstoff Spiralit, welcher von der in Hamburg

angesessenen Gesellschaft „Explosivstoffwerke Spiralit“ hergestellt wird, — vorgenommen. Diesem neuen Sprengstoffe werden seitens der Fabrikanten die Vorzüge nachgerühmt, dass es ungefährlich sei, sich nicht verändere, ferner dass er sich nur durch Feuerstrahl entzünde, gegen Druck, Schlag und Witterungsverhältnisse gänzlich unempfindlich sei und nur im eingeschlossenen Raum eine sehr hohe Brisanz entwickele. Die Versuche ergaben, dass Spiralit ungefähr bei gleicher Gewichtsmenge die nämliche Sprengkraft wie Dynamit besitzt. Infolge seines geringen Gewichtes müssen aber bei ihm die Patronen und dementsprechend auch die Bohrlöcher den doppelten Durchmesser wie bei Dynamit haben. Weiter zeigten die Versuche, dass der neue Sprengstoff gegen Nässe empfindlich ist und dass daher bei einigermaassen nassen Löchern wasserdichte Patronen angewendet werden müssen. Ueber die behaupteten Vorzüge liegen abgeschlossene Beobachtungsergebnisse noch nicht vor.

Sprengstoffversuche. Nach Winkhaus (Glf. 1896 Nr. 22) führten Versuche ohne Besatz mit Roburit I, Neuwestfalit und Kohlencarbonit in Ladungen von 600 g und 7proc. Schlagwettergemenge keine Explosion mehr herbei. Um den Sicherheitsunterschied dieser Stoffe festzustellen, wählte man den Weg, dass man dieselben in einem Gemenge bis zu 9 Proc. Gasgehalt ausführte. Dabei verkleinerte man die Ladungen um je 50 g so lange, bis fünf aufeinanderfolgende Schüsse keine Zündung der Atmosphäre mehr bewirkten. Die Versuche erfolgten in dem 46 cm tiefen Mörser. Was das Verhalten gegen Kohlenstaub bei fehlenden Schlagwettern betrifft, so konnte eine Staubentzündung nicht erlangt werden, wobei Dahmenit A, Neuwestfalit, Roburit I und Kohlencarbonit mit grössten Ladungen von 550, 600, 620 bez. 1000 g angewendet wurden. Im Gemenge mit 6 bis 6,5 Proc. CH_4 erwiesen sich alle Sprengstoffe als sicher, nur das Köln-Rottweiler Sicherheitspulver entzündete das 6,5proc. Gasgemenge in 600 g Ladungen. In 7proc. Gemenge erwiesen sich als sicher: 600 g Neuwestfalit, 750 g Roburit I und 830 g Kohlencarbonit; 400 g Köln-Rottweiler Pulver und 500 g Dahmenit A entzündeten das Gemenge. In 8proc. Gasgemisch bewirkten Explosionen: 35 g Gelatinedynamit, 200 g Köln-Rottweiler Pulver, 400 g Dahmenit A und Neuwestfalit und 500 g Roburit I; 600 g Kohlencarbonit dagegen erzeugte keine Zündung. 9proc. Gasgemenge zündeten folgende Minimalladungen: 10 g Gelatine-Dynamit, 50 g Köln-Rottweiler Pulver, 100 g Dahmenit A, 150 g Neuwestfalit und 250 g Roburit I, während 600 g Carbonit noch sicher war. Dieser Stoff allein widerstand allen Versuchen; Gasgemenge mit oder ohne Kohlenstaub entzündete er nicht, wohl aber letzteren ohne Schlaggase mit 71 g Ladung. Von Specialversuchen mit 125 und 90 g Carbonit in Kohlenstaub, aber ohne Gas, ergaben 9 bez. 7 Schüsse noch Staubentzündungen. Das Köln-Rottweiler Sicherheitspulver erwies sich nicht mehr so sicher wie ehedem; in 7proc. Gemenge zündeten schon 400 g gegen 600 g früher. Die Versuche in starken Gasgemengen wurden nur ohne Kohlenstaub ausgeführt, da dieser die Gefährlichkeit ebenso

wenig beeinflusst, wie die Patronenhülsen; 100 g Ladungen brachten in 9proc. Gemisch mit und ohne Kohlenstaub Zündungen hervor, 50 g aber nicht mehr. — Gelatinedynamit mit 150 mm langem Besatze und 250 g Ladung entzündete die Kohlenstaubatmosphäre fast regelmässig, aber mit 200 g Ladung nicht mehr; letztere Menge zündete dagegen den Staub mit 100 mm Besatzlänge, und 300 g Sprengstoff bei 200 und 250 mm hohem Besatze. Zunehmende Besatzlänge erhöhte also die Sprengstoffsicherheit. In 7proc. Gasgemenge mit Kohlenstaub zündeten schon 200 g Gelatine mit 150 mm Besatz, aber mit solchem von 280 mm Länge nicht mehr. Der höhere Besatz wirkte demnach günstig. Gelatine mit trockenem Kohlenstaubbesatze zündete die Staubatmosphäre bereits mit 75 g Ladung ebenso wie ohne Besatz; bei 250 mm Besatz verursachten 100 g Gelatine noch Staubentzündung. — Westfalit mit 150 mm Lettenbesatz in 450 g Ladungen in paraffinirten Hülsen brachte die Staubatmosphäre zur Entzündung; die Paraffinmasse war also trotz des Besatzes noch schädlich.

Feuerwerkssatz nach W. Weiffenbach (D. R. P. Nr. 89 627) besteht aus:

Kartoffelstärke . . .	250	bis	300	Th.
Dextrin	100	„	110	„
Gummi arabicum . .	50	„	60	„
Kohlenpulver . . .	38	„	40	„
Kienruss	38	„	40	„
Magnesiumpulver . .	75	„	100	„
Stahlspäne	200	Th. (können auch wegfallen)		

Obige Mischung wird mit Wasser zu einem dicken gleichmässigen Brei angerührt und an einem kühlen luftigen Orte einige Tage stehen gelassen. Dann wird sie in geeigneter Form an den herzustellenden Feuerwerkskörpern angebracht, z. B. durch „Stippen“ auf Holzstäbchen nach Art der bengalischen Zündhölzer, oder auf andere Weise. Trocken geworden, kann die Masse durch Berührung mit einer Flamme zur Entzündung gebracht werden und brennt dann langsam mit nur sehr schwacher Flammen- und Rauchentwickelung, eine geringe, lose, nicht glimmende weisse Asche zurücklassend, ab, unter stetigem Auswerfen weissstrahlender einfacher und, wenn Stahlspäne verwendet werden, auch gelber sternförmiger Funken.

Phosphate und künstliche Düngmittel.

Floridaphosphate. Nach V. Watteyne (Rev. univ. 1896, 306) lieferte die Halbinsel Florida i. J. 1888 erst 1000 t, 1894 bereits 460 000 t Phosphorite. Floridit nennt man festes, anstehendes Phosphat, welches durch Einwirkung atmosphärischer Niederschläge auf Guanolager entstanden ist. Die Lagerstätten bilden unregelmässige, von Sand bedeckte Kuppen, welche theils aus festem, theils aus weissem Phosphat bestehen. „Plattenfels“ nennt man durch Sand getrennte Platten von

Phosphatfels. Die Phosphatlager von High Springs und Trenton liefern täglich etwa 400 t Phosphat. Die Dunnelon-Grube liefert täglich 350 t Phosphat. Phosphat in Geröllen findet sich in grossen Mengen in und um den Peace River. Im ersten Falle nennt man es „Landphosphat", während das aus dem Flussbett selbst gewonnene, etwas weniger werthvolle Phosphat als „Flussphosphat" bezeichnet wird. Beide entstammen offenbar zerstörten Phosphatfelsen.

Phosphoritlager von Alabama gehören nach E. A. Smith (Transact. Oct. 1895) zur Kreide und Tertiär. Die Lagerstätten sind aber nur für örtliche Düngungszwecke wichtig, da die Phosphoritknollen meist zu spärlich vorkommen.

Phosphatguano, der durch Gleichmann-Hamburg auf den Markt gekommen ist, stammt nach A. Retter (Chemzg. 1896, 942) von der nahe der mexikanischen Küste liegenden Clipperton-Insel, deren Formation Aehnlichkeit mit Malden-Island aufweist. Der Korallengürtel umgibt einen Süsswassersee inmitten des Oceans und dient seit Jahrtausenden den Vögeln als Ruhepunkt. Während der Stickstoff der Excremente vom Regenwasser weggelöst wurde, blieb die Phosphorsäure vom Korallenkalk gebunden zurück. Die ganze Fläche der Insel ist bis 2 m und mehr Tiefe durch und durch mit Phosphorsäure getränkt. Die Durchschnittsanalyse des Materials aus 13 um den See herum liegenden Sectionen zeigte: 83 bis 86 Proc. Triphosphat, 0,03 Proc. Eisenoxyd und Thonerde. Rechnet man die Ausbeute dieser 13 Sectionen nur bis 0,5 m Tiefe, so resultiren etwa 270 000 t mit einem Werthe von mehr als 15 Mill. M. Der Phosphatguano stellt getrocknet ein gelblichweisses Pulver von sandartiger Beschaffenheit vor. Nachstehend eine Gesammtanalyse von Gilbert in einer trockenen Probe.

3,80	Proc.	H_2O	0,15	Proc.	NaCl
78,09	„	$Ca_3P_2O_8$	0,28	„	SiO_2
0,55	„	$Mg_3P_2O_8$	4,83	„	organische Substanz
6,73	„	$CaCO_3$	0,04	„	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$
2,84	„	CaO	1,91	„	nicht bestimmt
0,78	„	$CaSO_4$			

Die Peruguano-Verschiffungen sind nach wie vor bedeutende. Die Küstenstriche Chipana, Pabellon de Pica, Punta de Lobos, Huanillos, sowie die Inseln Ballestas, Guañape, Macabi, Lobos de Afuera u. s. w. bergen mächtige Lager. Neuerdings haben auch wieder starke Abladungen von den bekannten Chinchasinseln begonnen.

Verhalten von Superphosphaten und Schlackenmehl im Boden untersuchten S. Smorawski und H. Jacobson (D. Zucker. 1896, 805). Darnach geht die wasserlösliche Phosphorsäure der Superphosphate im Boden in allerkürzester Frist, noch ehe sie das Wachsthum der Pflanzen irgendwie beeinflussen kann, in die citratlösliche Form über. Die sich aus der wasserlöslichen Phosphorsäure im Boden bildenden, in verdünnter Citronensäure löslichen Verbindungen bleiben unverändert und werden bis zum letzten Rest von den Pflanzen aller Wahrscheinlich-

keit nach gleich leicht aufgenommen, wenn eben die Löslichkeit in verdünnter Citronensäure ein Kriterium für die für die Pflanzenernährung günstige Form der Phosphorsäure ist. Mineralsuperphosphate und Superphosphate aus Knochenkohle sind bei gleichem Gehalt von Phosphorsäure im Düngwerth völlig gleich zu erachten, und der höhere Preis des thierischen Superphosphates ist nicht gerechtfertigt, wenn man von der in der Regel besseren mechanischen Beschaffenheit desselben, die das gleichmässige Streuen erleichtert, absieht. Die guten mineralischen Superphosphate werden indessen heute auch in einem Zustande geliefert, dass das Streuen keine Schwierigkeiten bereitet. Eine geringere Düngwirkung der Thomasphosphorsäure gegenüber der Superphosphatphosphorsäure lässt sich nach der heutigen Anschauung über die für die Pflanzenernährung günstige Form der Phosphorsäure nicht begründen, nachdem nachgewiesen worden ist, dass die wasserlösliche Phosphorsäure, bevor sie im Boden in Wirksamkeit tritt, ebenfalls in die citratlösliche Form übergeht.

Assimilirbarkeit der Phosphorsäure in Ackererden. Nach Versuchen von Ullmann und Braun[1]) zeigt die Phosphorsäure in verschiedenen Ackerböden eine Citratlöslichkeit von 18 bis 100 Proc. Zur Aufklärung dieses Verhaltens wurde in den Erden auch der Gehalt an Eisenoxyd und Thonerde, sowie auch noch der Kalkgehalt bestimmt und die Resultate, bezogen auf 100 Th. Gesammtphosphorsäure, in ein Coordinatensystem eingetragen. Die so erhaltenen Curven stellen dann den Zusammenhang zwischen Citratlöslichkeit der Phosphorsäure einerseits und dem Gehalt an Sesquioxyden, bez. Kalk andererseits dar. Die Phosphorsäurecurve zeigt, dass die Löslichkeit der Phosphorsäure im Ackerboden mit zunehmendem Gehalt an Eisenoxyd und Thonerde abnimmt; diese Curve gibt aber nur ein ungefähres Bild von diesen Beziehungen und lässt daher kein abschliessendes Urtheil zu. Ein noch weniger anschaulicheres Bild gibt die Curve zwischen dem Gehalt an Kalk und der Citratlöslichkeit der Phosphorsäure in Erden, so dass daraus gar keine Schlüsse gezogen werden können. Aus den Untersuchungen geht daher hervor, dass entweder die Bestimmung der Citratlöslichkeit der Phosphorsäure kein Mittel in die Hand gibt, die von den Pflanzen assimilirbare Menge Phosphorsäure zu ermitteln, oder aber, dass diese Assimilirbarkeit nicht nur von dem Gehalt der Erden an Eisenoxyd und Thonerde, bez. an Kalk abhängig ist, so dass noch andere, vor der Hand nicht berücksichtigte Umstände dabei eine Rolle spielen.

Fluorgehalt von Phosphaten. Ullmann und Braun (a. a. O.) verwendeten zur Bestimmung des Fluors das Verfahren von Fresenius, nach welchem die Probe bei Gegenwart von Kieselsäure mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt wird (vgl. J. 1890, 565). Von den Rohphosphaten mineralischen Ursprungs wurden 2 bis 3 g in

1) Mittheilungen aus dem agriculturchemischen Laboratorium Hamburg-Eimsbüttel, 1896, Heft 1.

einer kleinen Platinschale mit 25 cc 20proc. Essigsäure bei Wassertemperatur behandelt und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit heissem Wasser aufgenommen, filtrirt und mit heissem Wasser nachgewaschen. Filter mit Rückstand wurden in die Platinschale zurückgebracht und bis zur völligen Veraschung des Filters geglüht. Die so vorbereitete Probe wurde mit 10 g frisch ausgeglühtem Quarzpulver innig gemischt, diese Mischung in den trockenen Aufschliessungskolben gebracht, mit 40 cc reiner conc. Schwefelsäure versetzt und sofort in den Apparat eingeschaltet, nachdem die einzelnen Theile (Glasröhrchen, U-Röhrchen u. s. w.) vorher sorgfältig getrocknet und zusammengesetzt waren (vgl. Chem. Ind. 1896, 183). — Die abgewogene Menge Superphosphat wurde in einer Porzellanschale von etwa 200 cc Inhalt mit etwas Wasser zu einem Brei angerührt und dann Kalkmilch so lange hinzugegeben, bis die ganze dickflüssige Masse stark alkalisch reagirte. Dann wurde auf dem Wasserbade völlig zur Trockne verdampft und der trockene Rückstand mit so viel Essigsäure versetzt, dass dieselbe im Ueberschuss vorhanden war, und nun weiter wie bei den Rohphosphaten behandelt. — Die schliesslich in einer Platinschale mit dem Filter veraschte und geglühte Substanz wurde dann in einer kleinen Reibschale zerkleinert und mit Quarzpulver vermischt. Von den Superphosphaten wurden je nach Gehalt 5 bis 10 g zur Analyse in Arbeit genommen. Da man durch diese beiden Bestimmungen einerseits den Gehalt an Gesammtfluor, andererseits den an gebundenem Fluor ermittelt hat, so hat man in der Differenz dieser beiden Werthe diejenige Menge Fluor, welche in flüchtigen Verbindungen (Fluorwasserstoff) im Superphosphat vorhanden ist. — Man könnte glauben, dass die Bestimmung des gebundenen Fluors einfacher in der Weise ausgeführt werden könnte, dass man das Superphosphat glüht und direct mit Quarzpulver gemischt der Analyse unterwirft. Es wurde aber gefunden, dass man so viel weniger Fluor erhält, als durch vorheriges Behandeln mit Essigsäure. Auf letztere Weise erhielt man bei einem Superphosphat 0,28 Proc. Fluor, dagegen durch sofortiges Glühen nur 0,08 Proc. Fluor. Dies ist erklärlich, denn der immerhin nicht unerhebliche Gehalt des Superphosphates an freier Säure wird beim Glühen das etwa noch vorhandene Fluorcalcium grösstentheils zersetzen, so dass dies ursprünglich noch gebundene Fluor ebenfalls als flüchtige Verbindung entweicht. — Im Folgenden sind die Analysen einer Reihe der in der heutigen Superphosphatfabrikation am häufigsten zur Anwendung gelangenden Phosphate und deren Aufschliessungsproducte aufgeführt:

Algier-Phosphat (1): 6,97 Proc. Fluor.
Belgisches Phosphat (2): 5,55 Proc. Fluor.
Florida-Phosphat (3): 5,54 Proc. Fluor.
Florida-Phosphat (B): 5,68 Proc. Fluor.
Florida-Superphosphat (Laboratoriums-Aufschluss) (aus B): 1,33 Proc. Fluor.
Curaçao-Phosphat (4): 2,85 Proc. Fluor.

Curaçao-Superphosphat (Laboratoriums-Aufschluss) (aus 4): 0,77 Proc. Fluor.
Clipperton-Phosphat (5): 1,87 Proc. Fluor.
Clipperton-Superphosphat (Laboratoriums-Aufschluss) (aus 5): 0,55 Proc. Fluor.
Malden-Guano I: 3,25 Proc. Fluor.
Malden-Guano II: 3,17 Proc. Fluor.

Aus dem Vergleich des Fluorgehaltes der Superphosphate mit dem ihrer entsprechenden Rohphosphate erkennt man, dass der erstere etwa den vierten Theil des letzteren beträgt. Wenn man nun annimmt, dass beim Aufschliessen der Phosphate aus 1 Th. Phosphat rund 2 Th. Superphosphat entstehen, so müssten diese Superphosphate halb so viel Fluor enthalten als die Rohphosphate, wenn nichts in die Luft entwiche; da nun aber der vierte Theil von dem Fluorgehalte der Phosphate in ihnen enthalten ist, so folgt, dass ungefähr die Hälfte des in dem Rohphosphat enthaltenen Fluors bei dem Aufschliessungsprocess in Form von flüchtigen Verbindungen in die Luft gejagt bez. in den Absorptionsvorrichtungen aufgefangen wird, während die andere Hälfte in dem Superphosphat verbleibt. Bei Knochen, Knochenmehlen, Knochenkohle und den echten Guanos ist es nöthig, die organischen Stoffe zu zerstören. Es wurden daher je 10 g der Probe in einer Platinschale verascht, alsdann mit Essigsäure auf dem Wasserbade behandelt und weiter wie vorher zur Analyse vorbereitet. Die so erhaltenen Werthe stimmen jedoch meistentheils durchaus nicht mit den auf qualitativem Wege ermittelten Resultaten überein, so dass die gefundenen Zahlen, z. B. 1,1 Proc. Fluor für Knochenkohle, nicht sicher sind.

Citratlöslichkeit der Phosphorsäure in Knochenmehlen untersuchte Braun (Chem. Ind. 1896, 219). Die Proben wurden mit der für Thomasphosphat empfohlenen Wagner'schen Citratlösung ½ Stunde geschüttelt, dann wurde abfiltrirt und die Phosphorsäure mit Molybdän bestimmt:

Bezeichnung des Knochenmehls	Gesammt-Phosphorsäure Proc.	Citratlösliche Phosphorsäure Proc.	Auf 100 Th. Gesammt-P_2O_5 kommen citratlösliche P_2O_5	Feinmehl Proc.
Rohes	21,52	9,93	46,1	15,4
Rohes	14,57	8,59	59,0	34,0
Entleimtes . . .	32,92	22,98	69,8	78,6
Gedämpftes . . .	25,06	18,05	72,0	55,7
Rohes	22,33	7,81	35,0	18,5
Gedämpftes . . .	24,12	14,80	61,4	47,4
Gedämpftes . . .	25,11	8,45	33,6	0,2
Gedämpftes . . .	23,99	15,03	62,7	58,8
Staubmehl . . .	19,84	17,28	87,1	99,0
Gedämpftes . . .	24,81	14,62	58,9	51,5
Gedämpftes . . .	25,34	13,95	55,1	47,6

Demnach erhöht sich mit zunehmendem Feinheitsgrad die Citratlöslichkeit. Bei einem Feinmehlgehalt von 0,2 Proc. bis 99 Proc., also rund von 0 bis 100 Proc., liegt die Löslichkeit zwischen 30 und 90 Proc. Das gröbste Knochenmehl hat also immerhin noch eine mässige Citratlöslichkeit, während selbst in dem feinsten dieselbe nicht über 90 Proc. hinausgeht. Bei einem mittleren Feinmehlgehalt von 50 Proc. liegt die Löslichkeit zwischen 60 und 70 Proc. Das Knochenmehl erreicht schon bei etwa 50 Proc. Feinmehlgehalt den mittleren Citratlöslichkeitsgrad von 60 bis 70 Proc., welchen das Thomasphosphatmehl meist erst bei einem Feinmehlgehalt von etwa 80 Proc. erreicht.

Düngmitteluntersuchung. Auf Vorschlag von M. Maercker (Landw. Vers. 47, 164) hat die Hauptversammlung des Verbandes landw. Versuchsstationen beschlossen: „In Zukunft den Verkauf der Thomasphosphatmehle nicht mehr nach Gesammtphosphorsäure und Feinmehl zu bewirken, sondern sich dahin auszusprechen, dass der Verkauf in Zukunft ausschliesslich nach dem Gehalt an citratlöslicher Phosphorsäure unter Fortfall der Feinmehlgarantie erfolge“.

Citratlöslichkeit der Thomasschlacken untersuchte H. Dubbers (Z. angew. 1896, 468). Die Versuche ergaben, dass nur dann genügend übereinstimmende Resultate erzielt werden können, wenn eine genügende Menge saures Ammoncitrat zur Auflösung verwendet und genügend lange geschüttelt wird. Jedenfalls muss gefordert werden, dass die Analysendifferenzen auf alle Fälle kleiner bleiben als die Latitüde von 0,75 Proc. P_2O_5, was bisher durchaus nicht der Fall ist; es kann dies nur dann erreicht werden, wenn auch die stark basischen Schlacken genügende Absättigung erfahren.

Citratlöslichkeit der Phosphorsäure in Thomasschlacken. Da nach O. Förster (Chemzg. 1896, 391 u. 1020) sämmtliche reinen Phosphate (wenn überhaupt löslich) eine grössere Löslichkeit in reiner Citronensäure als in Ammoniumcitrat zeigen, so kann das entgegengesetzte Verhalten einiger Schlacken nur in den Concentrationsverhältnissen und der Zusammensetzung der gelösten Bestandtheile seinen Grund haben. Nach beiden Richtungen hin können in Lösung gegangene Doppelsalze von Ammoniumcitrat und Calciumcitrat mit Phosphaten verschiedener Basen eine Rolle spielen. Man könnte z. B. annehmen, dass unter dem Einflusse gewisser in Lösung gegangener Bestandtheile und den Concentrationsverhältnissen aus einer Schlacke reichlichere Mengen des Ammoniumdoppelsalzes in Lösung gehen, als des aus derselben Schlacke sich bildenden Calciumdoppelsalzes. Wie dem auch sei: für die Erklärung der im Allgemeinen grösseren Wirksamkeit der ungemischten Citronensäure ist die Annahme der Bildung von Doppelsalzen jedenfalls entbehrlich, nachdem nachgewiesen wurde, dass sämmtliche in Frage kommenden Phosphate an dieses Lösungsmittel grössere Mengen von Phosphorsäure abgeben als an Ammoniumcitrat von gleichem Säuregrade. Die Ursache für das verschiedene Ver-

halten mancher Schlacken gegen beide Lösungsmittel wird sich durch Bestimmung der Mengenverhältnisse der in den verschiedenen Fällen in Lösung gegangenen Schlackenbestandtheile vielleicht feststellen lassen. Bei der Geringfügigkeit des Unterschiedes im Lösungsvermögen beider Flüssigkeiten gegen Thomasschlacken wird sich die Frage, welcher der Vorzug zu geben sei, durch Düngungsversuche mit Thomasschlacken kaum entscheiden lassen. In Anbetracht der grossen Umständlichkeit, mit welcher die Bereitung des Wagner'schen Ammoniumcitrates verbunden ist, wäre die Anwendung der unvermischten Citronensäure für den Analytiker zweifellos sehr wünschenswerth.

Wirkung von Pflanzensäuren auf unlösliche Phosphate prüfte G. Loges (Verh. d. Ges. deutsch. Naturf. 1896, 84). H. v. Liebig hat neuerdings wieder die Prüfung der Phosphate mit einer Lösung von Kaliumoxalat empfohlen (2 g der Probe, 5 g KHC_2O_4 und 250 cc Wasser). Loges konnte bestätigen, dass nach dieser Methode mit wenigen Ausnahmen aus Thomasmehlen erheblich geringere Mengen P_2O_5 in Lösung gingen als aus Rohphosphoriten. Von der Gesammt-P_2O_5-Menge wurden bei Thomasmehlen 27 bis 47, bei Rohphosphoriten 40 bis 98 Proc. in Lösung übergeführt. — Emmerling wies nach, dass die Wirkung der Oxalsäure auf Kalkcarbonat eine sehr geringe ist, weil sich die Oberfläche mit Kalkoxalat bedeckt und der weiteren Säureeinwirkung entzogen wird, dass aber die Reaction eine ungemein lebhafte wird bei Zusatz kleiner Mengen von Salpetersäure oder Nitrat. Diese geringen Mengen von Salpetersäure wirken so, dass sie $Ca(NO_3)_2$ bilden, letzteres wird durch Oxalsäure zerlegt und freie Salpetersäure zurückgebildet, deren Funktion dann wieder von Neuem beginnt. — Loges setzte nun der Liebig'schen Monokaliumoxalatlösung eine geringe Menge Kalisalpeter zu; die Löslichkeit der Thomasmehlphosphorsäure wurde ganz erheblich gesteigert, die Phosphorite dagegen reagirten nicht in dieser Richtung. Zunächst ermittelte er den Einfluss der Menge des zugesetzten Nitrates. Gelöst wurden von der Gesammt-P_2O_5-Menge in Proc.:

Bei einem Gehalt der Lösung an KNO_3 von:	In Thomasmehl	In präparirtem Phosphormehl
0,00	21	58
0,02	27	—
0,04	33	—
0,08	41	—
0,16	50	59
0,24	50	58

Beim Thomasmehl lag also das Maximum der Wirkung bei einem Gehalt der Lösung an KNO_3 zwischen 0,08 und 0,16 Proc., bei Phosphatmehl schon bei 0,00 Proc. Man wählt deshalb für die vergleichenden Versuche eine Liebig'sche Lösung, der 0,12 Proc. KNO_3 zugesetzt war, und erhielt mit derselben folgende Resultate:

A. Thomasmehle.

Bezeichnung	ohne KNO_3	mit KNO_3
Englisches	27	60
Teplitzer	27	47
Königshütte	44	67
Union	32	57
Lothringen	37	60
St. Ingbert	28	68
Ruhrort	40	63
Peine	38	62
Kladno	24	39
B. Mineralphosphorite.		
Präparirtes Phosphatmehl a	58	59
" " b	59	62
Belgisches Phosphorit	68	67
Koprolithen	60	63
Estremadura	36	36
Baker-Guano	92	93
Mejillones	93	93
Raza	98	97
Navassa	78	78
Redonda	40	40

Bei Thomasmehlen hat also in allen Fällen die Löslichkeit bedeutend zugenommen, während Mineralphosphate sich vollständig indifferent verhalten. — Der Einfluss des Kalinitrates auf verschiedene Korngrössen desselben Mehles ergab:

Thomasmehl.

	ohne KNO_3	mit KNO_3
Grob (über 0,17 mm)	6	24
Mittelfein (0,17 bis 0,07 mm)	13	42
Fein (unter 0,07 mm)	35	57
Mineralphosphat.		
Grob (Körnung wie oben)	36	45
Mittelfein (Körnung wie oben)	50	52
Fein (Körnung wie oben)	65	67

In den Thomasschlacken wird der grössere Theil der Kalkphosphatpartikelchen beim Erstarren der Schlacke mit einer Schicht von stark basischem Kalkeisensilicat eingehüllt. Auf dieser Schicht setzt sich Kalkoxalat ab, welches die Säure verhindert, die inneren Kalkphosphattheile anzugreifen. Geringe Mengen Salpetersäure befreien nun so zu sagen das Phosphattheilchen von der abschliessenden Einhüllung. Bei Mineralphosphaten dagegen setzt sich das Tricalciumphosphat glatt mit Kaliumoxalat um, sofern die mechanische Structur des Phosphorits wie beim Mejillones- und Raza-Phosphat eine günstige ist; Gelegenheit zur Bildung einer umhüllenden Schicht von Calciumoxalat ist hier nicht vorhanden.

Zur Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Thomasschlacken wird nach F. Mach und M. Passon (Z. angew. 1896, 129) die Citratlösung mit Salpetersäure und Schwefelsäure gekocht und mit Magnesialösung gefällt.

Vergleichende Bestimmungen der citratlöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen führte M. Passon (Z. angew. 1896, 286) aus; bei der Molybdänfällung soll nicht über 85° erwärmt werden. — Nach ferneren Versuchen desselben (das. S. 677) werden 10 g Thomasmehl in 0,5 *l* mit 2,8proc. Citronensäure ausgelaugt. Von der Phosphatlösung werden 75 cc im 300 cc-Kolben mit 20 cc Salpeter und 15 cc Schwefelsäure und dem Tropfen Quecksilber eingekocht, mit 20 cc 10proc. Kochsalzlösung versetzt und vom 2. Filtrat 100 cc wie sonst zur Bestimmung verwendet. (Vgl. auch Chemzg. 1896, 88.) In diesem Falle kann man über starkem Feuer einkochen, ohne dass ein Ueberschäumen zu befürchten ist.

Citratlösliche Phosphorsäure bespricht ausführlich O. Reitmair (Z. angew. 1896, 189). Schon recht geringfügige Unterschiede im Gehalt der Citratlösungen an freier Säure bedingen erhebliche Schwankungen der Resultate. Deshalb hat Wagner die frühere Vorschrift zur Herstellung der sauren Citratlösung aufgegeben, weil beim Neutralisiren der Citronensäure mit Ammoniak und nachträglichen Zusatz freier Citronensäure immer Flüssigkeiten erhalten wurden, deren Gehalt an freier Säure etwas schwankte. Deshalb soll jetzt der Gehalt an freier Säure indirect durch Bestimmung des Ammoniakstickstoffgehaltes der Lösung festgestellt werden, und es geben schon ganz geringe Abweichungen vom vorgeschriebenen Stickstoffgehalte, der 0,920 Proc. betragen soll, recht bemerkbare Differenzen bei der Phosphorsäurebestimmung. Das Arbeiten mit der ammoncitratfreien Lösung hat aber, wie später erörtert werden wird, noch andere Vorzüge und wäre es deshalb zu wünschen, dass es gelingt, die Beziehungen zwischen dem Wirkungswerth der Thomasschlackenphosphorsäure und ihrer Löslichkeit in der von Gerlach angewendeten 1,4proc. Citronensäure festzustellen, nachdem vorläufig doch nur der empirische Weg zur Lösung dieser Frage eingeschlagen werden kann. — Nach einer grösseren Reihe von Bestimmungen, welche von H. Jordan ausgeführt wurden, geben die Wagner'sche und die Gerlach'sche Lösung nicht nur bei Thomasschlacken, sondern auch bei entleimten Knochenmehlen fast durchwegs recht gut übereinstimmende Resultate. Aus Phosphoriten werden von der Gerlach'schen Lösung etwas grössere Mengen Phosphorsäure aufgenommen als von der Wagner'schen; die Abweichungen bewegen sich jedoch innerhalb so enger Grenzen, dass die mit der Gerlach'schen Lösung erhaltenen Zahlen dem Wirkungswerth der betreffenden Phosphate wohl ebensogut entsprechen werden, wie die mit der Wagner'schen Lösung erhaltenen. — Es wäre sehr zu wünschen, dass in Zukunft bei Vegetationsversuchen, sowie bei Felddüngungsversuchen dieser Umstand allgemein Berücksichtigung fände. — Beim Behandeln von Thomasschlacken mit der Gerlach'schen Lösung erfolgen immer sofort blanke Filtrate, während die Wagner'sche ammoncitrathaltige Flüssigkeit bei allen Thomasschlacken schlechter filtrirende Lösungen liefert, und in manchen Fällen die Trübung trotz aller angewandten Kunstgriffe und Vorsichts-

maassregeln so stark ist, dass es einem sauberen Analytiker in's Herz hinein weh thut, sie weiter verarbeiten zu müssen.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure in unlöslichen Phosphaten behandelt V. Edwards (Chem. N. 73, 25) 0,5 g der Probe mit Wasser, löst den Rückstand in Salzsäure, macht mit Ammoniak alkalisch, setzt Essigsäure zu und titrirt mit Uranacetat. (Z. angew. 1896, 173.)

Zur Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde in Phosphaten empfiehlt v. Grueber (Z. angew. 1896, 574 u. 741) folgendes Verfahren: 10 g Rohphosphat oder Superphosphat werden in einer Porzellanschale mit 150 cc Wasser und 20 cc concentrirter Salzsäure versetzt und anfangs mit aufgelegtem Uhrglase im Wasserbade bis zur Lösung des Phosphates erwärmt; hierauf wird das Uhrglas entfernt und ohne Verlust zur Trockne verdampft. Der Inhalt der Schale wird nun mit Salzsäure und Wasser unter Erwärmen wieder gelöst, in einen 500 cc-Kolben gespült, nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt und nach sorgfältigem Mischen durch ein trockenes Faltenfilter filtrirt. (Soll auch der unlösliche Rückstand bestimmt werden, so wird der Schaleninhalt durch ein glattes Filter in einen 500 cc-Kolben filtrirt, bis zum Verschwinden der Chlorreaction mit heissem Wasser ausgewaschen und nach dem Erkalten des Filtrats auf 500 cc aufgefüllt.) Vom Filtrate kann ein abgemessener Theil zur Bestimmung der Phosphorsäure verwandt werden. — Zur Bestimmung der Thonerde werden 50 cc des Filtrats = 5 g Substanz in einem 200 cc-Kolben erhitzt und mit 20proc. reiner Natronlauge möglichst neutralisirt, bis ein schwacher Niederschlag entsteht, sodann werden weitere 30 cc dieser Natronlauge zugesetzt, bis zum Sieden erhitzt und 10 Minuten unter häufigem Umschütteln an einem warmen Orte stehen gelassen. Nach dem Erkalten wird bis zur Marke aufgefüllt, gut durchgeschüttelt und durch ein trockenes Faltenfilter filtrirt. 100 cc des Filtrats = 0,5 g Substanz werden in einem Becherglase schwach angesäuert, d. h. bis der anfangs entstehende Niederschlag sich eben wieder in Salzsäure löst, dann zum Sieden erhitzt, mit Ammoniak schwach übersättigt und einmal aufgekocht. Der Niederschlag, welcher nur aus phosphorsaurer Thonerde besteht, wird gleich nach dem Absetzen filtrirt, bis zum Verschwinden der Chlorreaction ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen und nach der Formel 244 : 102 berechnet bez. mit dem Factor 41,8 die gefundene Menge multiplicirt. Da 0,5 g angewandt wurde, so erhält man nach Verdoppelung die Thonerde gleich in Procenten. — Zur Bestimmung des Eisengehaltes werden 100 cc von der salzsauren Lösung in einen 250 cc-Kolben gegeben, reines Zink zugefügt, sowie nach Bedarf verdünnte Schwefelsäure und etwa 1 Stunde in der Wärme dem nascirenden Wasserstoff ausgesetzt, um das Eisenoxyd vollständig zu reduciren. Nach der Reduction wird abgekühlt, aufgefüllt und nach Fresenius 50 cc des Filtrates, die in ein 50 cc 20proc. Schwefelsäure und 200 cc H_2O enthaltendes Becherglas gegeben wurden, zur Titration mit Chamäleon-

lösung genommen. Zu der austitrirten Flüssigkeit werden weitere 50 cc der Eisenlösung hinzugefügt und titrirt und so noch ein drittes und nöthigenfalls viertes Mal; gewöhnlich stimmt schon die dritte Titration genau mit der zweiten überein und diese Zahl ist dann maassgebend: durch entsprechende Rechnung wird der Gehalt an Eisenoxyd leicht gefunden. Wird diese von Fresenius schon angegebene Theilung der Titration in mehrere Theile befolgt, so erhält man auch in salzsaurer Lösung genaue Resultate, und ist eine Entfernung des Chlors nicht nöthig.

Für die Untersuchung von Phosphaten empfiehlt H. Lasne (Ann. chim. appl. 1896, 85) Lösen in Salzsäure.

Bestimmung der Thonerde in Phosphaten nach H. Lasne (Bull. chim. 1896, 146 u. 237) ist wenig einfach.

Bestimmung von Phosphorsäure in Phosphaten geschieht nach Christensen (Pharmzg. 1896, 326) mit Silbernitrat (vgl. Z. angew. 1896, 541).

Zur Bestimmung der Phosphorsäure im Boden schlägt C. B. Williams (J. Amer. 17, 925) doppelte Fällung mit Molybdänsäurelösung und Titriren des phosphormolybdänsauren Ammoniums mit Normal-Alkali vor. (Vgl. Z. angew. 1896, 173.)

Superphosphat wirkt nach L. Decoux und L. Drunsel (L'ingen. agric. 7, 110) ungetrocknet besser als nach dem Trocknen.

Düngmittel für Pflanzen. Für Herstellung von sogen. „Jadoo-Faser" werden nach Ch. H. Thompson (D. R. P. Nr. 86 715) etwa 225 *l* Wasser in ein geeignetes Gefäss gebracht und ungefähr 240 g Phosphorsäure zugesetzt. In einem anderen Gefäss werden dann die folgenden Stoffe in geeigneter Weise gemischt: 4,5 k Russ, 7,2 k fein gemahlenes Knochenmehl und 7,2 k ungebrannter Gyps. Die weitere Behandlung ist sonderbar. (Vgl. Z. angew. 1896, 299.)

Herstellung von primärem Kaliumphosphat aus primärem Calciumphosphat mittels Kaliumsulfats. Nach Angaben der Stassfurter chemischen Fabrik vorm. Forster & Grüneberg (D. R. P. Nr. 84 954) scheitert die directe Umsetzung einer primären Calciumphosphatlösung mit Kaliumsulfat behufs Herstellung von löslichem, primärem Kaliumphosphat an der bei dieser Umsetzung stets gleichzeitig erfolgenden Bildung eines unlöslichen Doppelsalzes von Calcium- und Kaliumsulfat, welches mit dem Gyps niederfällt und so grosse Verluste an Kaliumsulfat bewirkt. Es wird nun eine Lösung von primärem Calciumphosphat zuerst mit Natriumsulfat und die so gebildete Natriumphosphatlösung mit Kaliumsulfat in der Kälte umgesetzt, wobei sich Glaubersalz ausscheidet; die Bildung eines Doppelsalzes von Calcium-Natriumsulfat ist hierbei ausgeschlossen.

Stickstoffsilicium als Dünger empfiehlt H. Mehner (D. R. P. Nr. 87 498). Er hat gefunden, dass Stickstoffsilicium unter der Einwirkung einer schwachen Kohlensäurelösung langsam Ammoniak entwickelt; die gleiche Wirkung äussern auch andere schwache Säuren.

Da sich diese Reagentien im Ackerboden vorfinden, so ermöglicht die Anwendung des Stickstoffsiliciums als Düngmittel die Verlegung der Ammoniakentwickelung aus den chemischen Fabriken in den Ackerboden selbst. — Ueber die Herstellung des Stickstoffsiliciums wird nichts gesagt.

Kalibestimmung. M. Maercker (Landw. Vers. 47, 179) berichtet ferner über vergleichende Bestimmungen des Kalis im Kainit. Darnach dürfte 1. bei Anwendung der abgekürzten Methode die Verwendung von 80proc. Alkohol unerlässlich sein, da man bei stärkerem Alkohol höhere Resultate erhält. 2. Es ist an mehreren Stellen beobachtet, dass das Chlorbaryum kalihaltig sein kann, und deshalb zu empfehlen, zur Controle eine blinde Bestimmung mit derjenigen Chlorbaryummenge, welche man für die Ausscheidung der Schwefelsäure gebraucht, auszuführen. 3. Das Lösen mit Salzsäure scheint etwas höhere Resultate zu geben als das Lösen mit Wasser, und es dürften weitere Controlversuche in dieser Richtung erwünscht sein. 4. Bei der abgekürzten Methode (Fresenius, Bd. II, 292) erscheint es nothwendig, den auf dem Filter gesammelten Niederschlag mit heissem Wasser zu lösen und das Filter zurückzuwägen, da der Niederschlag von K_2PtCl_6 erfahrungsmässig gewisse Mengen von Verunreinigungen enthält, welche das Ergebniss zu hoch ausfallen lassen. Vorzüglich eignet sich für diesen Zweck ein nach Gooch beschickter Porzellantiegel. Es wird dann beschlossen: zur Bestimmung des löslichen K_2O werden bis auf weiteres 10 g der durch 1 mm-Sieb gebrachten Substanz mit 400 cc Wasser $^1/_4$ Stunde lang gekocht, nach dem Abkühlen auf 500 cc aufgefüllt und ein abgemessener Theil der Lösung weiter verwandt.

Bestimmung des Ammoniaks in Ammoniaksuperphosphaten. Loges (Landw. Vers. 47, 198) bestreitet, dass die Destillation mit Magnesia unrichtige Ergebnisse liefere. Eine Fehlerquelle, die aber nur dort auftritt und gefährlich wird, wo man das Ammoniak unter Wasserkühlung abdestillirt und mit Barytlauge titrirt, hat ihre Ursache darin, dass die gebrannte Magnesia in der Regel Magnesiumcarbonat enthält. Dieses zersetzt sich beim Kochen mit Wasser, es entsteht die basische Verbindung $4\,MgCO_3 . Mg . (OH)_2 . 4\,H_2O$, die entweichende Kohlensäure wird ganz oder zum Theil bei der Destillation mit Kühlung von der vorgelegten Säure zurückgehalten und verursacht beim Titriren einen Mehrverbrauch an Barytwasser, also einen zu niedrigen Gehalt an Ammoniakstickstoff. — Wie gross der Fehler werden kann, geht aus folgendem Versuch hervor. Beim Destilliren eines Ammoniaksalzes mit 20,8 Proc. Stickstoff nach Kjeldahl unter Anwendung von Magnesiumcarbonat wurde gefunden

19,86 Proc. N mit Kühlung, Titriren mit Barytwasser,
20,73 „ N ohne „ „ „ Natronlauge.

Aus diesen Zahlen ist zugleich zu ersehen, dass die Gegenwart von $MgCO_3$ die Reaction an sich nicht hindert; die Umsetzung geht mit $MgCO_3$ allein ebenso rasch vor sich als mit MgO oder einem Gemisch

von MgO und $MgCO_3$, und man erhält die richtige Menge Stickstoff, sobald dafür Sorge getragen wird, dass keine CO_2 in die Vorlage gelangt bez. mit titrirt wird. Daraus folgt, dass die Laboratorien, welche mit Kühlung arbeiten, entweder frisch ausgeglühte MgO anwenden, oder (nach Vorschlag von Schulze-Breslau) das Destillat vor der Titration 5 bis 10 Minuten lang kochen, oder die Barytlauge durch Natronlauge ersetzen und einen nicht auf CO_2 reagirenden Indicator wählen müssen.

Letztere Maassregel ist wohl die einfachste, zumal die Barytlauge noch manche anderweitigen Nachtheile und Unbequemlichkeiten hat.

Zur Bestimmung des Stickstoffes im Guano kann nach E. Franke (Chemzg. 1896, 325) das Jodlbauer'sche Verfahren angewendet werden. — V. Schenke (das. S. 1031) empfiehlt das Verfahren von Ulsch-Kjeldahl.

Zur Bestimmung des Ammoniakstickstoffes in künstlichen Düngmitteln empfiehlt O. Böttcher (Chemzg. 1896, 151) Destillation mit gebrannter Magnesia.

Zur Bestimmung des Stickstoffes empfiehlt H. Causse (Bull. chim. 13, 636) das Verfahren von Kjeldahl, setzt aber der Lösung Kupfersulfat zu.

Zur Bestimmung der assimilirbaren Phosphorsäure im Boden laugt F. B. Wood (J. Soc. 69, 287) die Probe mit 1proc. Citronensäure aus. (Vgl. S. 432.)

Hensel's Mineraldünger ist gemahlener Granit und nach M. Maercker werthlos. — Ceres-Pulver, welches von Jensen & Cp. als Beizmittel für Getreide geliefert wird, ist lediglich Schwefelkalium.

Düngergesetzentwurf wird besprochen (Z. angew. 1896, 245).

Metallverbindungen.

Aufschliessung von Bleierzen (Bleiglanz, Anglesit, Cerussit u. s. w.) behufs Gewinnung von Bleiverbindungen geschieht nach A. G. Fell (D. R. P. Nr. 88 918) dadurch, dass man die Erze mit einer Schwefelsäure enthaltenden Säure, im Besonderen Salzsäure, behandelt, worauf der im Wesentlichen aus Bleisulfat bestehende Rückstand in bekannter Weise auf Bleicarbonat u. s. w. verarbeitet und die vom Bleisulfat abgelassene Flüssigkeit nach Ergänzung des Säuregehaltes wieder zum Aufschliessen neuer Mengen Bleierz benutzt werden kann.

Zur Herstellung von rother Eisenoxydfarbe versetzt N. Mc Culloch (D. R. P. Nr. 87 258) eine Ferrilösung mit einem Oxyd oder Carbonat eines Alkalis oder eines Erdalkalis (mit Ausnahme der Magnesia) in zur völligen Ausfällung des Eisens in Form von Eisenhydrat genügender Menge. Die den Eisenniederschlag enthaltende Flüssigkeit wird darauf in einem kräftigen eisernen Kocher, welcher gegen den etwa entstehenden Druck von ungefähr 17 bis 20 Atm. widerstandsfähig ist, auf etwa 170° erhitzt, um das Eisenhydrat in die wasserfreie Verbin-

dung zu verwandeln. Es ist zu bemerken, dass die Gegenwart selbst von nur Spuren von Aluminiumhydrat in dem Eisenniederschlag die zur Entwässerung des Eisenhydrates nothwendige Temperatur ganz bedeutend erhöht und dass, wenn die Menge des Aluminiumhydrates beträchtlicher wird, sie die Entwässerung bei Temperaturen und Druckverhältnissen völlig verhindert, die im praktischen Betriebe Anwendung finden können. Es lässt sich leicht bestimmen, ob die Operation beendet ist, indem man von Zeit zu Zeit aus dem Kessel eine kleine Probe des Eisenniederschlages entnimmt und auf seine physikalische Beschaffenheit hin prüft; sobald die zur Entwässerung erforderliche Temperatur erreicht ist, bei welcher die Bindefähigkeit des Eisenoxyds für Wasser aufgehoben ist, so genügen wenige Minuten der Erhitzung. Nunmehr ist der Kesselinhalt abzulassen und das Eisenoxyd durch Filterpressen von der Flüssigkeit zu trennen und durch Waschen von allen löslichen Bestandtheilen zu befreien. Das gewaschene Eisenoxyd kann in beliebiger Weise getrocknet werden, wonach es für die Verwendung als Farbe fertig ist.

Fluorantimon-Doppelsalze. Nach v. Rad (D. R. P. Nr. 85 626) lassen sich aus den hochprocentigen Fluorantimon-Fluorammoniumdoppelsalzen durch Umkrystallisirung in Lösungen von saurem schwefelsauren Natron und etwas freier Schwefelsäure oder einer anderen Mineralsäure schön krystallisirte Doppelverbindungen herstellen, welche bestehen aus Fluorammonium + schwefelsaurem Natron + schwefelsaurem Ammoniak. Der Gehalt dieses Doppelsalzes an Antimonoxyd ist etwa 46 Proc. Es dürfte dem Salze die Formel

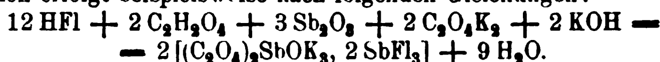


$$SbFl_3 . NH_4O . SO_3 . NaO . SO_3$$

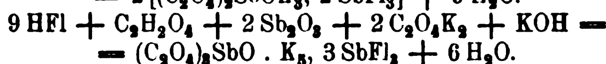
zukommen. Das Natron lässt sich auch durch Kali ersetzen, und es ergibt sich in diesem Falle nur ein Doppelsalz mit etwa 41 Proc. Antimonoxydgehalt. Es wird ein hochgradiges, zwischen 73 und 77 Proc. Antimonoxyd enthaltendes Antimonfluorammoniumsalz in überschüssige Lösungen von saurem schwefelsauren Natron, welche noch etwas freie Schwefelsäure oder eine andere Mineralsäure enthalten, in der Wärme bis zur Sättigung bez. bis zur Bildung einer Krystallhaut eingetragen und darin gelöst. Die gesättigten Salzlösungen lässt man in der Wärme absitzen, zieht sie dann ab und lässt hierauf durch Erkalten die Krystallisation erfolgen. Es scheidet sich hierbei das neue Salz in schönen, weinsäureartigen Krystallen ab, welche einen Antimonoxydgehalt von 45 bis 46 Proc. bei der Herstellung im Grossen zeigen. Dieses Verfahren gestattet eine vortheilhafte Aufarbeitung der bei der Herstellung der hochprocentigen Antimonfluorid-Doppelsalze im Grossbetriebe anfallenden unansehnlichen Krystallisationen und Abfälle. Durch eine solche zweckmässige Verwendung dieser Abfälle wird die Herstellung der hochprocentigen Antimonfluorid-Doppelsalze verbilligt und ihre Qualität verbessert, indem es nun möglich ist, nur abgesiebte, staubfreie Waare in den Handel zu bringen.

Verbindungen des Antimonfluorürs. O. Frölich (D. R. P. Nr. 86 668) empfiehlt die Herstellung von Verbindungen des

Antimonfluorürs mit neutralen Oxalaten der Alkalien oder des Ammoniaks einerseits und solchen Oxalaten andererseits, in denen ein Atom der betreffenden Alkalimetalle durch das monovalente Antimonyl (SbO) ersetzt ist, sowie schliesslich von Doppelverbindungen dieser beiden Gruppen derart, dass man zu einer Lösung von Oxalsäure und Flusssäure im Verhältniss von 1 Mol. Oxalsäure zu 3 Mol. Flusssäure die zur Bildung der gewünschten Verbindung erforderliche Menge Antimonoxyd und Alkali oder Ammoniak, oder die genannten Alkalien zu den entsprechenden Mischungen der fertigen Lösungen von Alkali- oder Ammoniakoxalaten bez. -Antimonyloxalaten und Fluorantimon hinzufügt. Eine durch 3 theilbare Anzahl (beispielsweise 6, 9, 12, 15) Mol. Flusssäure und 1 (bez. 2 oder mehr) Mol. Oxalsäure, dem gewünschten Salze entsprechend, werden mit heissem Wasser gelöst und mit Antimonoxyd gesättigt, dann 1 (bez. 2, 3 oder mehr) Mol. neutrales oxalsaures Alkali oder Ammoniak und weiter so lange Alkali oder Ammoniak hinzugefügt, als kein Niederschlag von Antimonoxyd erfolgt. Aus der filtrirten Lösung krystallisirt das neue Product beim Erkalten je nach der Concentration derselben bis auf 80 Proc. aus und nach weiterem Eindampfen der Rest. — Die Reaction erfolgt beispielsweise nach folgenden Gleichungen:



$$12\,HFl + 2\,C_2H_2O_4 + 3\,Sb_2O_3 + 2\,C_2O_4K_2 + 2\,KOH =$$
$$= 2\,[(C_2O_4)_2SbOK_3,\ 2\,SbFl_3] + 9\,H_2O.$$



$$9\,HFl + C_2H_2O_4 + 2\,Sb_2O_3 + 2\,C_2O_4K_2 + KOH =$$
$$= (C_2O_4)_3SbO\,.\,K_5,\ 3\,SbFl_3 + 6\,H_2O.$$

Eine brauchbare Vorschrift soll beispielsweise folgende sein:

15 k Flusssäure (50 Proc. HFl),
5 k Oxalsäure (krystallisirt),
25 k Antimonoxyd,
13 k Kaliumoxalat (neutral),
$2^1/_4$ k Kaliumhydrat.

Man erhält durch das Verfahren über 45 k leicht lösliche glänzende Krystalle. — Diese Doppelverbindungen lassen sich auch gewinnen, wenn man eins der bekannten Doppeloxalate des Antimons und eines Alkalis oder des Ammoniaks mit der nöthigen Menge Antimonfluorür in wässeriger Lösung vereinigt, alsdann mit dem entsprechenden Alkali oder Ammoniak neutralisirt und auskrystallisiren lässt. Ein Ueberschuss von Antimonfluorür ist ohne Nachtheil, doch ist zur Erzeugung von leicht und vollständig löslichen Salzen ein möglichst genaues Neutralisiren unerlässlich.

Zur Gewinnung von Zinnchlorid werden nach E. Kotzur (D. R. P. Nr. 85 567) die Zinnchlorürlaugen der Weissblechentzinnung mittels Salzsäure oder die salzsauren Lösungen der Zinnaschen und Zinnkrätzen durch Oxydation in Chloridlösungen übergeführt. Desgleichen werden die Abgänge der Färbereien, sofern sie nicht bereits als Chloridlösungen vorhanden, in solche übergeführt. Diese Zinnchloridlösungen werden so stark wie irgend möglich concentrirt und dann das vorhandene Zinnchlorid überdestillirt. Hierbei findet aber sehr schnell eine Disso-

ciation des Zinnchlorides statt, es bildet sich einerseits Salzsäure, welche abdestillirt und etwas Zinnchlorid mitreisst, andererseits nicht abdestillirbares Zinnoxychlorid. Um nun die Bildung dieses Zinnoxychlorides zu vermeiden bez. bereits gebildetes Zinnoxychlorid in Zinnchlorid überzuführen, wird die Destillation im Salzsäurestrom vorgenommen. Um nun den Siedepunkt herabzudrücken und damit die Dissociationsneigung des Zinnchlorides zu vermindern, wird die Destillation zweckmässig im Vacuum oder theilweisen Vacuum vorgenommen.

Zinkweiss, welches einen ausgesprochenen Stich ins Gelbe zeigte, enthielt nach F. Fuchs u. F. Schiff (Oesterr. Bergh. 1896, 29) Spuren von Schwefelcadmium. Durch mehrstündiges Rösten an der Luft wurde die rein weisse Farbe wiederhergestellt, indem Cadmiumsulfid in Oxyd übergeführt wurde.

Zur Herstellung von Zinnober auf nassem Wege fällt man nach F. Factor (Pharm. Post 29, 322) eine Sublimatlösung mit Kalkwasser und trägt den erhaltenen Niederschlag in eine Natriumthiosulfatlösung ein, so dass er sich löst. Man setzt so lange zu, bis die Flüssigkeit eine gelbliche Farbe angenommen hat und erwärmt vorsichtig zwischen 70 und 80°; Schwefelquecksilber scheidet sich dann als feurig rothes Pulver aus.

Untersuchung von Chromgelb und Chromroth bespricht H. Amsel (Z. angew. 1896, 613).

Colorimetrische Bestimmung des Eisens in Thonerdesulfat u. dgl. geschieht nach G. Lunge (Z. angew. 1896, 3) mit Rhodankalium.

Nitrosonaphtol empfiehlt R. Burgas (Z. angew. 1896, 596) zur Bestimmung von Eisen, Kobalt u. dgl.

Zur Titerstellung von Permanganat empfiehlt H. v. Jüptner (Oesterr. Bergh. 1896, 371) das Lunge'sche Verfahren mit Wasserstoffsuperoxyd.

Sonstige unorganische Stoffe.

Zur Abscheidung der Kieselsäure aus thonhaltigen Stoffen werden nach F. Brünjes (D. R. P. Nr. 87 908) beim Aufschliessen mit Schwefelsäure organische Stoffe, als Melasse, Zucker, Stärkemehl u. dgl., überhaupt Stoffe, welche durch die Schwefelsäure bis 100° verkohlt oder verkokt werden, in Höhe von 0,1 bis 0,5 Proc. für je 1 Proc. abzuspaltender Kieselsäure zum Abscheiden und Trennen vom gebildeten Thonerdesulfat hinzugefügt. Die organischen Stoffe werden direct durch die für die Aufschlüsse verwendete Menge Schwefelsäure bei so niedriger Temperatur verkohlt oder verkokt, dass: 1. färbende und ekelhaft riechende Producte nicht auftreten, 2. eine Reduction des gebildeten Thonerdesulfats durch diese unter keinen Umständen eintritt, sowie 3. die Ueberführung der gallertartigen, löslichen Kieselsäure in die unlösliche, körnige Modification bei den dafür nöthigen Temperaturen

und die Trennung vom gebildeten Thonerdesulfat eine vollständige ist. Die abgeschiedene gallertartige, ebenso wie die feine quarzartige Kieselsäure aus den thonhaltigen Materialien soll sich durch Flächenberührung an die in molecularer Beschaffenheit vorhandenen Kokstheilchen aus den organischen Substanzen anlagern und bildet Kuchen von koksartiger Beschaffenheit, die sich in Filtern oder Filterpressen leicht vom gebildeten Thonerdesulfat auswaschen lassen. Die organischen Stoffe werden vorher mit der zum Aufschliessen zu verwendenden Schwefelsäure bis auf 90 bis 100° erhitzt und dann mittels dieses Gemenges die thonhaltigen Materialien aufgeschlossen.

Zur Herstellung von Wasserglas werden nach H. Pfropfe (D. R. P. Nr. 89 776) gewogene Mengen Sand, Salz und grobe Kohle über einen Mahlgang o. dgl. geleitet und direct in eine Art Muffel- oder von Steinen construirte Kammer hinter dem Schmelzofen, durch abziehende Gase erwärmt, transportirt; daselbst läuft von einem höher stehenden Behälter die nöthige Menge Schwefelsäure hinzu und es entwickelt sich sofort bei ganz niedriger Temperatur die Salzsäure, und nach beendeter Reaction wird die erwärmte Mischung im Schmelzofen verschmolzen. Die entweichende Salzsäure soll leicht zu gewinnen sein.

Zur Darstellung von Silicaten werden nach D. A. Peniakoff (D. R. P. Nr. 87 562) 3 Th. Kieselsäure (als Quarz, Sand u. s. w.) oder die entsprechende Menge eines Silicates, z. B. Feldspath, mit 1 Th. Schwefelnatrium und 5 Th. Natriumsulfat zusammengemischt und der Einwirkung der Hitze ausgesetzt:



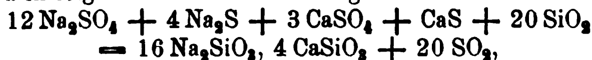
$$4\,SiO_2 + Na_2S + 3\,Na_2SO_4 = 4\,Na_2SiO_3 + 4\,SO_2.$$

Anstatt Natriumsulfat lassen sich auch andere Alkali- oder Erdalkalisulfate anwenden und das Schwefelnatrium lässt sich durch andere Schwefelalkalien, Schwefelerdalkalien oder Pyrite, zum Theil oder ganz, ersetzen. Die Materialien sollen dann etwa der folgenden Gleichung entsprechend angewendet werden:



$$4\,AlKSi_3O_8(\text{Feldspath}) + 3\,CaSO_4 + CaS = 4\,AlKCaSi_3O_9 + 4\,SO_2.$$

Die auf diese Weise dargestellten Silicate können in der keramischen, wie in der Glasindustrie Verwendung finden, und je nach der Art derselben werden verschiedene Ausgangsstoffe in wechselnder Zusammensetzung angewendet. So z. B. kommen bei der Glasfabrikation hauptsächlich die Doppelsilicate in Betracht, und das Reactionsgemisch wird dann etwa in folgender Weise zusammengesetzt:



$$12\,Na_2SO_4 + 4\,Na_2S + 3\,CaSO_4 + CaS + 20\,SiO_2$$
$$= 16\,Na_2SiO_3,\ 4\,CaSiO_3 + 20\,SO_2,$$

oder



$$3\,Na_2SO_4 + CaS + 4\,SiO_2 = 3\,Na_2SiO_3,\ CaSiO_3 + 4\,SO_2.$$

Die hierbei sich entwickelnde Schwefligsäure ist, wie in Pat. 80 063 angegeben, mit Luft gemischt, geeignet, die Zersetzung von Alkalichloriden in Sulfat und Chlor, bezw. Salzsäure zu bewirken.

Gewinnung von Alkalisilicat. Nach J. A. Reich (D. R. P. Nr. 87 473) wird das Verfahren der Pat. 73 641 und 73 949 (J. 1894,

476) dahin abgeändert, dass das betreffende Glühgemisch durch die Einführung, bezw. Gegenwart von sauerstoffabgebenden, bezw. sauerstoffaufnehmenden Gasen oder Gasgemischen, bezw. Mitteln zur erhöhten Reaction gebracht wird.

Zur Reinigung von Schwerspath wird derselbe nach C. Nolte Söhne (D. R. P. Nr. 89 658) mit Säure benetzt auf 400° erhitzt.

Analyse von Persulfaten. F. Ulzer (M. Wien 1896, 310) erhielt bei Bestimmung des wirksamen Sauerstoffes in Ammoniumpersulfat sehr gute Resultate durch Erhitzen einer Lösung von etwa 0,3 g der Probe mit einem Ueberschuss von Eisendoppelsalzlösung (1 bis 1,5 g Doppelsalzlösung enthaltend) und verdünnter Schwefelsäure im Kohlensäurestrom oder unter Verwendung eines Bunsen'schen Ventiles durch etwa $^1/_2$ Stunde hindurch und Rücktitrirung des Eisendoppelsalzüberschusses mit Chamäleonlösung. Eine Probe ergab so einen Gehalt von 45,61 Proc. Ammoniumpersulfat, entsprechend 3,20 Proc. wirksamem Sauerstoff. Zur Ermittelung der Gesammtschwefelsäure wurde die möglichst concentrirte Lösung einer gewogenen Menge der Probe erst mit Salzsäure einige Zeit zur möglichsten Zerstörung der Perschwefelsäure erwärmt, dann mit Wasser stark verdünnt und mit Chlorbaryumlösung die Schwefelsäure gefällt. Die Probe enthielt 70,01 Proc. Gesammtschwefelsäure. Der ermittelte Ammonikgehalt betrug 14,01 Proc. und der feuerbeständige Rückstand 0,61 Proc. In der wässerigen Lösung des Salzes, welche sehr stark sauer reagirt, waren bei Gegenwart von Methylorange 18,93 Proc. Schwefelsäure mit titrirtem Alkali abtitrirbar. Die Zusammensetzung der Probe ist demnach die folgende:

45,61	Proc.	Ammoniumpersulfat,
48,77	„	Ammoniumhydrosulfat,
0,61	„	feuerbeständiger Rückstand und
5,01	„	Wasser.

Ultramarinbildung beobachtete H. Puchner (Z. angew. 1896, 197) beim Glühen von humosem Kalksand.

Thonerde aus Bauxit. Nach J. Sutherland (Eng. Min. 62, 320) wird Bauxit geglüht, dann gepulvert, mit Natronlauge unter Druck behandelt und die Thonerde nach dem Bayer'schen Verfahren durch Zusatz von Thonerde ausgefällt.

Verarbeitung von Monacit. Die Nebenproducte der Thoriumnitratfabrikation dienen zur Herstellung leichtflüssiger, gegen Temperaturschwankungen widerstandsfähiger Glassorten, das Didym zur Entfärbung des Glases. Die Monacite des Handels stellen 3 Abarten dar (ohne Rücksicht auf Norwegen): 1. Brasilmonacit, feine bernsteingelbe abgeschliffene Körner. 2. Carolina Monacite des Cleveland County, wohlausgebildete scharfkantige gelbe Krystalle, gemengt mit den Bestandtheilen des dortigen Laterites, dem der Monacit entstammt (Chromeisenstein, Titanit, Granat und Zircon). 3. Monacit der nordöstlichen Ausläufer der blauen Berge, dunkelbraune, hanfkorn- bis erbsengrosse aus-

gebildete Krystalle. Letzterer Monacit bildete das Ausgangsproduct der nachstehenden Arbeit. Zur Verwendung gelangten je 3 bis 4000 k des feinstgemahlenen, sorgfältig aufbereiteten Minerales. Die mittlere Zusammensetzung des Monacites war: Ce_2O_3 = 21,4 Proc.; La_2O_3 = 14 Proc.; Di_2O_3 = 28,8 Proc.; Oxyde der Erbiumgruppe = 1,5 Proc.; Thoriumoxyd ThO_2 = 8,0 Proc.; fremde Oxyde der Cergruppe etwa 0,5 Proc.; Rest: Phosphorsäure, Kieselsäure und mechanische Verunreinigungen des Monacites. Der feinstgemahlene Monacit wurde mit Schwefelsäure aufgeschlossen, und die durch Auslaugen mit kaltem Wasser erhaltene Sulfatlauge nach Ausfractioniren des schwach basischen Thoriums sofort mit einem grossen Ueberschusse concentrirter Schwefelsäure versetzt. Unter Erwärmung scheiden sich die in verdünnter Schwefelsäure sehr schwer löslichen Sulfate des Cers, Didyms und Lanthans aus, während die Sulfate der engeren Erbiumgruppe in Lösung bleiben. Durch theilweises Neutralisiren mit Soda bildet sich eine gesättigte Lösung von Glaubersalz. In dieser sind die Sulfate der Cerelemente völlig unlöslich und scheiden sich in Form von Doppelsalzen aus. Diese Reaction ist beim Arbeiten im grossen Maassstabe von Wichtigkeit, da es hierdurch gelingt, auf billigem Wege die Monacitoxyde in 2 Gruppen zu spalten. Die schwefelsaure Lösung der Erbinelemente wird nun vortheilhaft behufs Trennung von Eisen und Phosphorsäure mit Oxalsäure gefällt. — Die Trennung des Cers von Lanthan und Didym beruht auf der Thatsache, dass Cersesquioxyd als Hydrat oder in stets neutral gehaltener Lösung durch Permanganate nach folgender Gleichung oxydirt wird:



$$3\,Ce_2O_3 + 2\,KMnO_4 + H_2O = 6\,CeO_2 + 2\,KOH + 2\,MnO_2.$$

Bei Gegenwart grosser Mengen freien Alkalis und Abwesenheit von Ammoniumsalzen kann sich jedoch auch mangansaures Alkali bilden. Praktisch gestaltet sich das Verfahren so, dass in einem Theile der Lösung mittels Ammoniak das Oxydgemenge gefällt, und mit Chamäleonlösung das Cer titrirt wird. Man setzt dann zur Hauptmasse einen kleinen Ueberschuss von Permanganat und die berechnete Menge Alkali, das Cer fällt hierbei quantitativ nieder, mit ihm jedoch eine Didym-Componente. Durch wenig verdünnte Salpetersäure lässt sich die Hauptmenge des Didyms, durch stärkere Säure hierauf das Cer unter Zurücklassung von Mangandioxyd ausziehen. Die Cerdioxydlösung wird nach Auer mit Ammonnitrat versetzt, und das leicht krystallisirbare Doppelsalz durch Eindampfen gewonnen. — Zur Trennung des Lanthans von Didym setzt man zur gemeinschaftlichen Nitratlösung so lange Natronlauge, bis die überstehende Lanthanlösung frei von jedem Absorptionsspectrum ist, die Lösung enthält dann die Hauptmenge des Lanthans didymfrei; der Hydratniederschlag seinerseits gibt beim Digeriren mit roher Didymlauge alles Lanthan allmählich an diese ab, die lanthanhaltige Didymlauge wird einer späteren Partie zugesetzt. — Der erwähnte didymfreie Oxalatniederschlag wird durch Behandeln mit Kalilauge (nicht Natronlauge) in Hydrat verwandelt, dieses in Salpetersäure gelöst und die salpetersaure Lösung mit Magnesia gefällt, die filtrirte

Lösung enthält alles Yttrium, wenn die Fällung zweimal wiederholt wird, der Niederschlag alles Ytterbium, Erbium und wahrscheinlich ein neues Oxyd. Fractionirt man dieses Oxydgemenge entweder nach der ursprünglichen Auer'schen Methode oder nach dem bei Lanthan erwähnten basischen Nitratverfahren, so lässt sich fast alles Ytterbium in den ersten Fractionen ansammeln, weil Ytterbium nach Auer bei diesem Verfahren vor dem Erbium gefällt wird. Alle diese ersten Fractionen, soweit sie keine Spur einer Absorption zeigen, werden vereinigt. Die schön gelbroth gefärbte erbinhaltige Lösung wird nun so lange mit Natronlauge (stark verdünnt und ganz allmählich) gefällt, bis die überstehende Lösung keine Spur eines Absorptionsspectrums mehr zeigt. Das gut ausgewaschene Erbiumhydrat wird nun in Schwefelsäure gelöst, und durch langsames Verdampfen das reine Sulfat in Form prachtvoll rosenrother Krystallkrusten gewonnen. Die Mutterlauge enthält wesentliche Mengen des unten beschriebenen farblosen Oxydes. Die vom Erbium befreite Lösung wird wieder mit Oxalsäure gefällt, um die Verunreinigungen zu entfernen. Auf die weiteren analytischen Ausführungen von Drossbach sei verwiesen. (Ber. deutsch. 1896, 2452.)

Verarbeitung von Monacit bespricht O. N. Witt (Chem. Ind. 1896, 156 u. 368). Die deutschen Fabriken verarbeiten brasilianischen Monacit. Die Verarbeitung beginnt mit der Aufschliessung des feinstgemahlenen Rohstoffes mit concentrirter Schwefelsäure. Aus der Lösung der Bisulfate werden dann zunächst die seltenen Erden als Gemisch gefällt, dem dann die Thorerde durch passende Extraction entzogen wird. Sehr schwierig scheint es zu sein, die letzten Spuren beigemengter Cersalze zu entfernen. Die bekannte Fähigkeit des Thors, ein unlösliches Hyposulfit zu bilden, dürfte dabei wohl in erster Linie ausgenutzt werden. Die Prüfung der Thorsalze auf ihre Reinheit erfolgt am sichersten durch Herstellung eines Glühstrumpfes; vollkommen reines Thornitrat liefert einen Strumpf, welcher in der Bunsenflamme fast gar kein Licht ausstrahlt, sondern nur mit matt roth-violettem fahlem Glanze erglüht. Die geringste Verunreinigung mit Cersalzen führt zur Erzeugung eines weisslichen Lichtes. — Noch schwieriger als die Herstellung reiner Thorsalze ist die Fabrikation reiner Cerverbindungen. Die Trennung des Cers vom beigemengten Didym und Lanthan gelingt am besten durch folgende Abänderungen des Mosander'schen Verfahrens. Mosander leitete in ein Gemisch der mit Wasser übergossenen Oxyde einen Chlorstrom ein. Dabei wird das Ceroxyd in Cerdioxyd verwandelt, welches unlöslich ist, während die gleichzeitig entstandene Salzsäure die Oxyde des Didyms und Lanthans als Chloride in Lösung bringt. Es ist keineswegs erforderlich, die Oxyde rein darzustellen. Es genügt, die Lösung des Gemisches der Chloride mit Kalilauge bis zur deutlich alkalischen Reaction zu versetzen und alsdann unter gleichzeitigem Erwärmen auf dem Wasserbade Chlorgas so lange einzuleiten, als dasselbe noch absorbirt wird. Dabei ist es nicht zweckmässig, die Kalilauge durch Natronlauge zu ersetzen, da das Cerdioxyd in Kochsalzlösung etwas löslich ist, in

Chlorkaliumlösung dagegen nicht. Nach der Beendigung der Chlorbehandlung wird eine Probe der abfiltrirten Flüssigkeit auf die Gegenwart von Cer geprüft, was ausserordentlich leicht geschehen kann durch die empfindliche von Lecoq de Boisbodran angegebene Probe mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd. Sollte die Lösung cerhaltig sein, so genügt es, aufs Neue Kalilauge zuzusetzen und abermals mit Chlor zu behandeln. Ist die Flüssigkeit cerfrei, so wird sie von dem ausgeschiedenen gelb gefärbten Cerdioxyd abfiltrirt und dieses letztere wird mit 5proc. Chlorkaliumlösung vollkommen ausgewaschen. Der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst. Zeigt diese Lösung bei spectroskopischer Betrachtung noch die Absorptionsstreifen des Didyms, so muss die Chlorbehandlung wiederholt werden, ist sie dagegen didymfrei, so wird man auch die Abwesenheit von Lanthan annehmen dürfen; man kann dann durch Zusatz von Oxalsäure zur Didymlösung das gesammte Cer rein als Oxalat gewinnen. — Das so erhaltene Cerdioxyd ist indessen noch nicht ganz rein, wie man sich durch Glühen des daraus erhaltenen Nitrates überzeugen kann. Vollkommen reines Cernitrat hinterlässt ein Cerdioxyd von fast weisser nur schwach ins Gelbliche spielender Farbe, die geringste Verunreinigung auch mit farblosen anderen Oxyden bewirkt, dass das Cernitrat eine ziegelrothe Farbe annimmt. Aus dem durch die Chlorbehandlung abgeschiedenen rohen Cerdioxyd lässt sich ein vollkommen reines Präparat in der Weise darstellen, dass man es durch Auflösen in Salpetersäure und Zusatz von Ammoniumnitrat in das schön krystallisirende orangerothe Ceriammoniumnitrat überführt, welches durch Lösen in Wasser, Reduction mit etwas Alkohol und erneutes Eindampfen zur Krystallisation das schön krystallisirende weisse Ceroammoniumnitrat liefert, welches Salz, einfach als Cernitrat bezeichnet, für die Zwecke der Glühlichtindustrie in den Handel kommt. Glühlichtstrümpfe, welche mit diesem Salze ohne Zusatz von Thor oder auch mit einem solchen bis zu 70 Proc. hinauf hergestellt werden, leuchten ebenso wenig, wie die aus reinem Thorsalz bereiteten; sie erglühen nur mit düsterblut- bis orangerother Farbe. Das Lichtemissionsvermögen des Glühstrumpfes ist ausschliesslich auf die Mischung von Thor mit 1 Proc. Cer beschränkt, dabei verrathen sich schon die kleinsten Aenderungen im Cergehalt durch die Veränderung der Farbe des Lichtes, welches um so gelber wird, je mehr der Cergehalt zunimmt. — Das Ceroxalat selbst hat in der Medicin eine beschränkte Verwendung gefunden. Für andere Zwecke scheint es wegen seiner vollkommenen Unlöslichkeit wenig geeignet. Das Cerchlorid ist sehr hygroskopisch, das Sulfat ist in eiskaltem Wasser leicht löslich, scheidet sich aber aus erwärmten Lösungen in einer unlöslichen Abart aus; das Nitrat hat den Fehler, sich beim Erwärmen leicht zu zersetzen und entweder in ein basisches Salz oder gar in Dioxyd überzugehen. Dagegen dürfte für viele Zwecke ein eigenthümliches Cernatriumdoppelnitrat verwendbar sein, welches erhalten wird, wenn man zu einer stark salpetersauren Cerlösung Natriumnitrat hinzufügt. 36 g des reinen Oxalats werden in 250 cc eines Gemisches aus gleichen

Theilen Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. und Wasser gelöst und so lange gekocht, bis keine rothen Dämpfe mehr sich entwickeln. Zu der erhaltenen Lösung werden 21 g calcinirter Soda portionenweise hinzugefügt. Beim Erkalten scheidet sich eine prächtige Krystallisation aus, während in der Mutterlauge nur äusserst wenig zurückbleibt. Das so erhaltene Salz ist vollkommen luftbeständig, es enthält 23,8 Proc. Cer. — Es wurden Färbungsversuche mit Glas von einer Zusammensetzung angestellt, welche dasselbe gleichzeitig auch als Glasur für Steingut geeignet erscheinen liess. Ein solches Glas wird erhalten durch Zusammenschmelzen von 21,2 Th. Soda, 10 Th. Marmor, 136,6 Th. Mennige, 108 Th. Sand und 20,2 Th. Borax. Die Zusammensetzung des erhaltenen Glases entspricht der Formel:



$$0{,}3\,Na_2O,\ 0{,}1\,CaO,\ 0{,}6\,PbO,\ 1{,}8\,SiO_2,\ O_2,\ B_2O_3.$$

Das klar geschmolzene Glas wurde abgeschreckt, in der Kugelmühle aufs Feinste gemahlen und alsdann mit verschiedenen Procentsätzen von Cerdioxyd zusammengeschmolzen, welches durch Glühen des Oxalats hergestellt war. Es wurden Proben mit 1, 2 und 3 Proc. Zusatz von Cerdioxyd gemacht. Die so hergestellten Cergläser zeigten eine schöne gelbe Farbe, welche namentlich bei dem einprocentigen Product glänzend hervortrat, während die mit höherem Zusatz erschmolzenen Gläser bereits ins Bräunliche spielten. Die gelbe Färbung ist sehr feuerbeständig und verändert sich nicht selbst bei starker Weissglut. Durch diesen Versuch ist die Verwendbarkeit des Cers zur Herstellung gelber Gläser dargethan, dagegen scheinen diese Gläser kein Interesse für die Steingutindustrie zu bieten. Feingemahlen in gewohnter Weise als Glasur verwendet, erzeugten selbst die stark cerhaltigen Producte nur blassgelbe bis bräunliche Färbungen, welche wohl keine Verwendbarkeit beanspruchen dürfen. — Der Versuch, Porzellanmasse durch Zusatz von Cer und nachträgliches Glühen in stark oxydirendem Feuer zu färben, ergab ein negatives Resultat, vermuthlich deshalb, weil das zugesetzte Cer sich mit der in der Masse enthaltenen Kieselsäure zu einem ungefärbten Silicat verbindet. — Cersalze sind bekanntlich auch an Stelle des Vanadins und Kupfers für die Erzeugung von Anilinschwarz vorgeschlagen und sehr gerühmt worden. Ein in dieser Richtung angestellter Versuch, bei dem eine aus Anilinsalz und Kaliumchlorat in üblicher Weise hergestellte Druckfarbe einerseits für sich allein, andererseits mit Zusatz von 1 Proc. Cernatriumnitrat aufgedruckt und verhängt wurde, zeigte nicht den geringsten Unterschied zwischen beiden Mischungen. Die gegentheiligen früheren Beobachtungen scheinen auf einer durch vorhandene Verunreinigungen des angewendeten Cersalzes (vielleicht Vanadin) hervorgebrachten Täuschung zu beruhen. — Dagegen scheint das Cer anwendbar zu sein als Beize für Farbstoffe der Alizaringruppe. Bekanntlich soll eine gute Thonerdebeize stets eine gewisse Menge Alkali enthalten. Es wurde daher das Cer auf dem Gewebe in einer alkalihaltigen Form fixirt. Es gelingt dies sehr leicht, wenn man ein lösliches Cersalz in passender Weise verdickt, auf ein Gewebe auf-

druckt und dieses nach dem Trocknen durch siedende Sodalösung führt. Es wird dann das Cer in Form seines vollkommen unlöslichen Natriumdoppelcarbonats in den Poren des Gewebes niedergeschlagen. In dieser Weise präparirte Gewebe färben sich sehr leicht mit Farbstoffen der Alizarinreihe. Die erzielten Färbungen sind ziemlich seifenecht und stehen bezüglich der Nuance etwa in der Mitte zwischen denjenigen, welche durch Chrom und Eisen mit den gleichen Farbstoffen erzielt werden können. So gibt z. B. Alizarin ein ins Violette spielendes Bordeau, Coerulein ein Billardgrün, Alizarinschwarz (Naphtazarin) ein mattes Dunkelblau, Galloflavin ein gelbliches Braun. Obgleich keine dieser Färbungen so auffallend ist, dass sie den Drucker veranlassen könnte, die Cererde unter seine Beizen einzureihen, so wird man doch gut thun, in Zukunft auch diejenigen Nuancen zu berücksichtigen, welche ein in diese Gruppe gehöriger Farbstoff mit Hilfe von Cererde zu erzeugen vermag. Es gelingt übrigens auch, Dampffarben mit Hilfe von Cererde herzustellen. Ein gewöhnliches Alizarin-Druckroth, welchem an Stelle von essigsaurer Thonerde eine Auflösung des oben erwähnten Doppelcarbonats in 40proc. Essigsäure zugesetzt wird, liefert beim Aufdruck und nachherigen Dämpfen eine seifenechte Pflaumenfarbe.

Thornitrate des Handels untersuchten R. Fresenius und E. Hintz (Z. anal. 1896, 525). Im Handel vorkommende Glühkörper enthielten:

	Stobwasser & Cp.	Butzke & Cp.	E. Billeit	Horrwitz & Saalfeld	Fr. Siemens & Cp.	Meteor	Salzmann	Gasglühlicht-Actien-Ges.
Thorerde . . .	97,87	96,42	98,20	98,91	99,06	98,31	98,20	98,98
Ceroxyd . . .	1,35	2,02	0,84	0,39	0,71	1,21	1,34	0,82
Neodymoxyd. .	—	1,00	0,36	Sp.	Sp.	—	—	—
Zirkonerde . .	Sp.	—	—	—	Sp.	—	—	Sp.
Kalk	0,65	0,44	0,45	0,62	0,20	0,40	0,27	0,15
Magnesia . . .	0,13	0,12	0,15	0,09	0,03	0,08	0,17	0,05
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Aschengehalt eines Glühkörpers in mg	525	321	334	690	786	580	544	551

Thornitrate des Handels enthielten — bez. auf Oxyde — nur 0,1 bis 0,2 Proc. Ceroxyd.

Flusssäure, deren Untersuchung und Verwendung beschreibt K. F. Stahl (Z. angew. 1896, 225). Eine grosse Schwierigkeit bei der Herstellung der Flusssäure sind die äusserst unangenehmen und gesundheitsgefährlichen Eigenschaften der flüssigen und gasförmigen Säure. Die Gase haben auf die Athmungsorgane und die Haut einen viel schädlicheren Einfluss als die anderen Säuren. Noch auffallender ist die

Wirkung der flüssigen Säure auf die Haut. Obgleich dieselbe nach der Berührung sich nicht so schnell bemerklich macht, wie andere Säuren, erzeugt doch ein Tropfen selbst auf der schwieligen Hand eines Arbeiters im Verlauf eines halben Tages eine äusserst schmerzhafte Entzündung, welche sehr oft eitert und nur langsam heilt. Gegen die Gase schützen sich die Arbeiter durch Gummirespiratoren oder durch das noch einfachere Mittel, welches sie gewöhnlich vorziehen, sich ein Taschentuch über Mund und Nase zu binden. Die unbedeckten Theile des Gesichts werden mit Lanolin eingesalbt, das ebenso gut wirkt wie Vaselin u. dgl., aber den Vorzug hat, sich leicht abwaschen zu lassen. Gummihandschuhe bieten guten Schutz gegen die flüssige Säure. Sollte von letzterer auf die Haut gekommen sein, so muss sie sofort mit Wasser abgewaschen und verdünntes Ammoniak darauf gegossen werden.

Bestimmung von Magnesia und Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat bespricht H. Neubauer (Z. angew. 1896, 435).

Zur Werthbestimmung von Borax bestimmt J. G. Heid (Z. angew. 1896, 679) den Chlorgehalt, berechnet auf Chlornatrium; der Rest wird als Borax angesehen.

Maassanalytische Bestimmung der Borsäure besprechen eingehend M. Hönig und G. Spitz (Z. angew. 1896, 549).

Zur Bestimmung der Borsäure wird nach Schneider und Gaab (Ph. Centrh. 1896, 672) dieselbe in alkoholischer Lösung abdestillirt, das Destillat mit Soda neutralisirt.

Borax-See San Bernardino Cy in Californien beschreibt J. H. Pratt (Am. Science 152, 123). — Borhaltige Mineralien in Chile nach F. del Campo (Chem. Ind. 1896, 158).

Gewinnung von Kohlensäure durch Glühen von Carbonaten von E. A. Knoop (D. R. P. Nr. 89 592) ist wenig zweckmässig.

Kohlensäuregewinnung in Eyach am Neckar, bespricht Holste (Z. angew. 1896, 283).

Explosion von Kohlensäureflaschen. Nach C. Bach (Z. Ingen. 1896, 672) explodirten im Kohlensäurewerk Eyach in kurzer Aufeinanderfolge 2 Kohlensäureflaschen gleicher Herkunft. Als Ursache war festzustellen: ungenügende Zähigkeit des Materials, eine Folge des Nichtausglühens der Flaschen nach ihrer Herstellung. Am 18. März d. J. ist nun eine dritte Flasche im Kohlensäurewerk Niedernau, sowie von anderer Herkunft explodirt und hat einen Mann verletzt. Durch die beiden früheren Explosionen war ein Arbeiter getödtet und ein zweiter verletzt worden. Die Untersuchung ergab, dass auch diese letzte aus Stahl bestehende Flasche nach ihrer Herstellung nicht oder nur sehr unvollkommen ausgeglüht worden war. Sollen Explosionen vermieden werden, so muss zunächst das zu den Flaschen verwendete Material neben ausreichender Festigkeit auch die erforderliche Zähigkeit besitzen; ferner ist die Wandstärke der Flaschen genügend zu wählen, und drittens müssen diese selbst nach ihrer Herstellung gründlich ausgeglüht werden.

Sauerstoff und Wasserstoff.

Zur Gewinnung von Sauerstoff aus Calciumplumbat empfehlen G. Kassner und Gebr. Schultz (D. R. P. Nr. 85 020) den Apparat Fig. 136 und 137. Die durchbrochenen Behälter *K* bestehen aus einzelnen parallel oder gitterartig mit einander verbundenen eisernen Stäben *s* und erhalten am besten eine cylindrische Korbform. Die Stäbe sind so weit von einander entfernt, dass die zu absorbirenden Gase das in den Behältern *k* befindliche Material leicht allseitig durchdringen können, während sie demselben zugleich die sichere Lagerung und Erhaltung der ursprünglichen Form des Materials gestatten. Die das Material aufnehmenden Behälter *K* werden in eine Saturirkammer gestellt und nach erfolgter Saturation aus derselben entfernt und direct in eine Entgasungsretorte bezw. einen Kühlapparat *B* eingeführt, von wo aus dieselben wieder in die Saturirkammer gelangen und den Kreislauf von Neuem wieder beginnen. In der Retorte, welche mit Dampfzuleitungsrohr und Gasabzugsrohr versehen ist, erfolgt das Ausglühen und die Regenerirung des in den Behältern *K* befindlichen Materials, während der Abkühlungsbehälter *B*, in welchen die glühenden Behälter *K* aus der Retorte gelangen, die Abkühlung der Behälter und ihres Inhalts bewirkt.

Fig. 136.

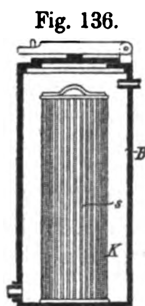
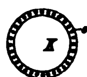


Fig. 137.



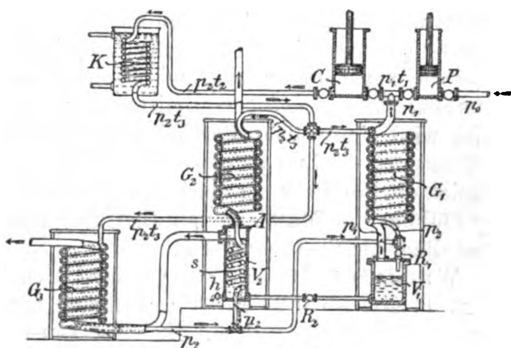
Zur Herstellung von Sauerstoff will A. Sweetser (D. R. P. Nr. 89 026) Kaliumchlorat mit Braunstein zu Stäbchen formen und diese in ein glühendes Rohr einführen.

Verflüssigung atmosphärischer Luft nach C. Linde (D. R. P. Nr. 88 824). Lässt man ein Gas unter einem gewissen Druck in einen Raum ausströmen, in welchem ein niedrigerer Druck herrscht, so ist die Temperatur des ausgeströmten Gases, nachdem es wieder zur Ruhe gelangt ist, dieselbe, welche ihm vor dem Ausströmen eigen war, so lange das Gas vollkommen den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac folgt, so lange also die inneren anziehenden Kräfte der kleinsten Theile keinen merkbaren Einfluss auf den Wärmezustand haben. Sobald aber mit einer Volumvergrösserung ein Verbrauch von latenter Wärme zur Ueberwindung dieser inneren Kräfte verbunden ist, so wird das Gas nach der Ausströmung eine niedrigere Temperatur zeigen als vorher. Nun sind bekanntlich für atmosphärische Luft die vorgenannten Gesetze selbst bei gewöhnlichem Wärmezustand nicht streng richtig, und haben insbesondere die bekannten Versuche von Thomson und Joule ergeben, dass thatsächlich bei dem Ausströmen eine gewisse Abkühlung eintritt, und zwar beträgt diese Abkühlung in Graden

$$\delta^0 = 0{,}276\,[p_2 - p_1]\left(\frac{273}{T}\right)^2,$$

wenn $p_2 - p_1$ die Druckdifferenz in Atmosphären und T die absolute Ausflusstemperatur bedeutet. Je mehr das specifische Volumen der Luft (durch Druckvermehrung und Temperaturverminderung) verkleinert wird, desto erheblicher ist diese Abkühlung. In Fig. 138 stellt C einen Compressor dar, mittels dessen die Luft vom Drucke p_1 auf den höheren Druck p_2 versetzt wird, wobei sie sich von der Temperatur t_1 auf die Temperatur t_2 erwärmt. Indem die Luft alsdann den Kühlapparat K passirt, in welchem ihr durch Kühlwasser oder durch eine andere verfügbare Kältequelle Wärme entzogen wird, sinkt ihre Temperatur bei constantem Druck p_2 von t_2 auf t_3. In diesem Zustande wird die Luft einem möglichst vollkommen functionirenden und gegen Wärmeaufnahme von aussen möglichst gut geschützten Gegenstromapparat G_1 zugeführt und wird beim Durchgang durch denselben ihre Temperatur weiterhin (auf t_4) herabgemindert. Am Ende dieses Gegenstromapparates G_1 befindet sich nämlich ein Regulirventil R_1, durch welches die Luft in das (ebenfalls sorgfältig gegen Wärmeaufnahme geschützte) Gefäss V_1 ausströmt, woselbst der Druck p_1 herrscht. — Nach dem Ausströmen wird die Luft eine Temperatur t_5 zeigen, welche um so tiefer unter t_4 liegt, je grösser die Druckdifferenz $p_2 - p_1$ und je tiefer die Temperatur t_4 ist. Mit der Temperatur t_5 wird nunmehr die Luft in dem Gegenstromapparat G_1 der ankommenden Luft entgegengeführt und wird hierdurch deren Temperatur vor dem Ausströmen weiter erniedrigt, so dass die beiden Temperaturen t_4 und t_5 fortdauernd sinken, so lange, bis eine Zuführung von Wärme von aussen oder bis ein Freiwerden von Wärme im Innern den Beharrungszustand herstellt. Das letztere tritt ein, sobald die Abkühlung bis zum Condensationspunkt der atmosphärischen Luft vorgeschritten ist, indem alsdann eine Verflüssigung beginnt, bei welcher latente Wärme frei wird. Nach eingetretenem Beharrungszustand wird ein ganz bestimmter und sich selbst regelnder Theil der ausströmenden Luft in flüssigem Zustand sich im Gefäss V_1 sammeln, während der übrige Theil durch den Gegenstromapparat zum Compressor C zurückkehrt. Die im Gefäss V_1 angesammelte Flüssigkeit aber gelangt durch ein zweites Regulirventil R_2 in das Gefäss V_2, in welchem atmosphärischer Druck p_0 herrscht. Bei der Druckreduction von p_1 auf p_0 verdampft ein Theil der Flüssigkeit, und zwar ein Theil des Stickstoffes. Indem alsdann

Fig. 138.



der Flüssigkeit in dem Gefässe V_2 Wärme dadurch zugeführt wird, dass ein mehr oder weniger grosser Theil der vom Compressor C auf p_2 gebrachten Luft durch die Spirale s strömt, kann die Abdampfung des Stickstoffes beliebig weiter geführt und alsdann durch den Hahn h die verbleibende Sauerstoffmischung (bezw. der reine Sauerstoff) zum Abfluss gebracht werden. Der bei A entweichende Stickstoff tauscht in einem Gegenstromapparat G_2 Wärme gegen die ankommende comprimirte Luft aus. Wenn der Sauerstoff nicht als Flüssigkeit, sondern als Gas gewonnen werden soll, so lässt man die Flüssigkeit durch den Gegenstromapparat G_3 einer dritten Partie der comprimirten Luft entgegenströmen, wobei die zur Verdampfung und Wiedererwärmung des Sauerstoffes erforderliche Wärme der comprimirten Luft entzogen wird. Auf solche Weise wird eine vollständige Wiedergewinnung der zur Abkühlung und Verflüssigung der Luft aufgewendeten Kälte erreicht und hat die Maschine lediglich die zur Deckung der Verluste erforderliche Kälte zu produciren. Zur Füllung der Maschine mit Gas und zum Ersatz des verflüssigten Gases dient die Speisepumpe P.

Wasserstoffsuperoxyd lässt sich nach R. Wolffenstein (D. R. P. Nr. 85 802) durch Destillation concentriren, es muss aber neutral oder sauer reagiren. Es darf keine Stoffe enthalten, welche zersetzliche Peroxyde liefern, wie z. B. die Schwermetalle, und es muss frei sein von unlöslichen Stoffen jeder Art, auch von ganz indifferenten chemischen Charakter, wie z. B. Sand. Ein solches Wasserstoffsuperoxyd kann dann mit oder ohne Hilfe des luftverdünnten Raumes bis auf etwa 50 Proc. concentrirt werden. Soweit eingedampft, kann es nun entweder im Vacuum direct weiter erhitzt werden, wobei mit steigender Temperatur höher concentrirte chemisch reine Wasserstoffsuperoxydlösungen überdestilliren, oder es kann zuerst mit einem in Wasser nicht löslichen Extractionsmittel, z. B. Aether, ausgezogen werden. Der Aether wird abdestillirt und das Wasserstoffsuperoxyd, wie oben, aus dem Wasserbade abdestillirt, wobei dann bei 68 mm Druck und 84 bis 85° 99proc. chemisch reines Wasserstoffsuperoxyd überdestillirt. 132,2 g Wasserstoffsuperoxyd (3proc.) werden im luftverdünnten Raume von 55 mm Druck aus dem Wasserbade auf 8 g Flüssigkeit eingedampft. Die übergegangenen 124,2 g Wasser enthalten dann 0,28 Proc. Wasserstoffsuperoxyd, welche nicht weiter verarbeitet werden, sondern höchstens bei der Darstellung von neuem Wasserstoffsuperoxyd Verwendung finden können. Die rückständigen 8 g enthalten 49,5 Proc. Wasserstoffsuperoxd. Diese Lösung, mit Aether extrahirt, ergab nach Verdunsten des Lösungsmittels ein 74proc. Wasserstoffsuperoxyd. Dieses letztere so erhaltene Wasserstoffsuperoxyd wurde nun aus dem Wasserbade bei 65 mm Druck destillirt und das Destillat in 2 Fractionen von 71 bis 81° und 81 bis 85° aufgefangen. Die zweite Fraction enthielt dann 90,5 Proc. chemisch reines Wasserstoffsuperoxyd. Dieses wurde nun nochmals der Destillation unterworfen und erwies sich dabei die von 84 bis 85° siedende Menge als 99,1proc. Wasserstoffsuperoxyd.

Dichte des Wasserstoffes und des Sauerstoffes bestimmte J. Thomsen (Z. anorg. 12, 10); berechnet für den 45. Breitengrad, Meereshöhe, 0° und 760 mm Luftdruck ergab sich:

Gewicht eines Liter Wasserstoff . . .	0,089947 g
Gewicht eines Liter Sauerstoff . . .	1,42906 g
Dichteverhältniss	1:15,8878
Atomgewichtsverhältniss	1:15,8690
Volumverhältniss der Wasserbildung .	1:2,00237
Volumen von 1 g Wasserstoff	11,1176 *l*
Volumen von 1 g Sauerstoff	0,69976 *l*

Wasser und Eis.

Das Wasser der Mosel und Seille bei Metz untersuchte M. Holz (Arch. Hygiene 25, 309). Die Verunreinigungen des Moselwassers verringern sich unterhalb Metz schon in kurzer Zeit sehr bedeutend.

Untersuchung städtischer Kanalwässer. Nach F. Fischer (Z. angew. 1896, 158) schwankt die Zusammensetzung von Kanalwasser schon innerhalb 5 Minuten. Es wurden ferner während 24 Stunden halbstündlich, des Nachts nur stündlich, grössere Proben genommen, von jeder Permanganatverbrauch (in saurer Lösung), Chlorgehalt und Reaction auf Salpetrigsäure (I = Spur, II = stärker) festgestellt; sodann wurden die innerhalb vier Stunden genommenen Proben gemischt und mit diesen Durchschnittsproben die weiteren Bestimmungen ausgeführt: Die bisher bekannten[1]) Analysen städtischer Abwässer entsprechen durchweg Einzelproben, welche wohl allgemein Vormittags oder Mittags genommen wurden, also zu Zeiten, wo die Kanalwässer am stärksten verunreinigt sind. Es ist daher ganz unzulässig, aus der Gesammtmenge des Kanalwassers und den jetzigen Analysen die Mengen der verunreinigenden Stoffe zu berechnen, welche durch die Kanäle abgeführt werden. Da ferner die betreffenden Flusswasseranalysen ebenfalls Tagesproben entsprechen, so ist die Verunreinigung der Flüsse durch städtische Kanalwässer zweifellos viel geringer, als bisher behauptet wurde. Zur Klärung dieser Frage sind daher neue, auch die — wenn auch unbequeme — Nachtzeit umfassende Versuche erforderlich (s. Tabelle S. 458).

Schon wiederholt wurde auf die Wichtigkeit der Probenahme hingewiesen (vgl. J. 1895, 521). Hätte nun z. B. in einem Streitfalle die eine Partei die Probe Morgens um 7 Uhr, die andere um 11 Uhr

---

1) Vgl. Ferd. Fischer: Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Beurtheilung mit besonderer Berücksichtigung der Abwässer (Berlin, J. Springer), S. 56 u. 267.

Zeit der Probenahme	$KMnO_4$	Cl	N_2O_3	N_2O_5	Suspend.	Gelöst Trocken	Gelöst Geglüht	SO_3	NH_3
11 Uhr	89	142	0						
—30	87	121	0						
12 Mittags	76	110	0						
—30	76	124	0						
1	74	92	I	0	344	1050	870	256	44
—30	84	121	0						
2	81	114	0						
—30	88	131	0						
3	84	176	0						
—30	90	149	0						
4	89	142	0						
—30	116	138	0	0	371	1125	983	219	37
5	93	103	I						
—30	93	89	II						
6	91	85	II						
7	77	107	II						
8	87	99	I						
9	87	106	I	0	144	1095	920	223	13
10	81	121	I						
11	69	99	I						
12 Nachts	66	78	I						
1	78	121	I	0	90	995	830	203	17
2	74	114	I						
3	24	64	I						
4	18	57	II						
5	17	60	I	Sp.	9	870	705	212	3
6	13	53	I						
7	13	57	II						
8	15	50	II						
—30	23	53	II						
9	34	85	II	Sp.	254	855	720	233	7
—30	66	85	II						
10	73	85	0						

genommen und einem Chemiker zur Begutachtung geschickt, so hätte der gefunden:

	$KMnO_4$-Verbrauch	Cl	NH_3	Suspendirt
I.	13	57	3	9
II.	89	142	44	344

Die beiden Gutachten, welche sich — anscheinend — auf dasselbe Kanalwasser beziehen, würden sich natürlich vollständig widersprechen.

Gehalt des Flusswassers an Salpetersäure. Th. Schlösing berichtet in der Acad. des sciences am 30. Nov. 1896, dass 1 *l* des Wassers der Yonne bei Hochwasser 5 mg Salpetersäure enthielt, in der oberen Seine bei Montereau 3,13 mg, in der Marne bei Charenton 4,46 mg und in der Seine bei Paris 4,50 mg. Er berechnet hieraus die

in 24 Stunden bei solchem Hochwasser fortgeführten Mengen Salpetersäure bezw. Salpeter zu:

	Salpetersäure	Salpeter
Yonne	351 000 k	650 000 k
Obere Seine . . .	54 000 „	101 000 „
Marne	107 000 „	200 000 „
Seine bei Paris . .	486 000 „	909 000 „

Zur Härtebestimmung von Kesselspeisewasser werden auf dem Salzbergwerke Douglashall in einer Porzellanschale 200 cc des zu untersuchenden Wassers nach Zusatz einiger Tropfen Methylorange mit einer solchen Menge Salzsäure aus einer Bürette versetzt, bis die gelbe Farbe in ein ungewisses Roth übergeht. Alsdann fügt man 10 cc einer der Salzsäure gleichgestellten Sodalösung, welche 3,786 g wasserfreies Na_2CO_3 im Liter gelöst enthält, hinzu und dampft bis zur Trockne ein. Nach Erwärmen während einiger Minuten auf dem Sandbade wird der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen, filtrirt und bis auf 60 cc aufgefüllt. Nach Zufügung noch einiger Tropfen Methylorange wird nun unter Umrühren von der titrirten Salzsäure so lange zugefügt, bis die gelbe Farbe in gelbroth dauernd übergeht. Durch Abzug der Anzahl der verbrauchten cc Säure von 10 erhält man den Härtegrad des untersuchten Wassers. (Z. Bergh. 1896, 199.)

Bestimmung der Nitrite im Wasser. Nach A. H. Gill und A. H. Richardson (J. Amer. 18, 21) kann man mit Naphtylamin noch 0,3 mg Salpetrigsäure im Liter Wasser nachweisen, mit Jodstärke nicht unter 0,05.

Die Bestimmung von Nitrit mit m-Phenylendiamin lässt nach Barbet und Jaudrier (J. pharm. 4, 248) noch 0,1 mg Natriumnitrit im Liter Wasser erkennen.

Zur Bestimmung der organischen Stoffe im Wasser kocht W. Skupewsky (J. russ. 1, 500) die Probe mit Permanganat erst in alkalischer, dann in saurer Lösung.

Zur Bestimmung geringer Bleimengen im Wasser versetzt J. C. Bertrop (Chemzg. 1896, 1020) die Probe mit Natriumphosphat, lässt 24 Stunden stehen und untersucht den Niederschlag auf Blei. — Antony und Benelly (Gazz. chim. 26, 353) versetzen die Probe mit Quecksilberchlorid und dann mit Schwefelwasserstoff, um das Blei niederzuschlagen. — Guldensteeden-Egeling (Apothzg. 1896, 282) setzt zu diesem Zweck Talk zu.

Choleraähnliche Vibrionen in Flussläufen. O. Neumann und E. Orth (Z. Hyg. 21, 363) haben Wasserproben aus der Elbe und den Zuflüssen in der Nähe Hamburgs untersucht, einschliesslich einer Anzahl Proben von Abwässern. Es zeigt sich, dass im August und September, also in der Zeit, wo bei uns Choleraepidemien aufzutreten pflegen, der Nachweis solcher choleraartiger Vibrionen leicht gelang, während sie in den vorangehenden Monaten nicht aufzufinden waren.

Grundwasser der Stadt Breslau untersuchte F. Harrazim (Z. Hyg. 22, 401). Er fand das Wasser an einigen Stellen keimfrei, an anderen verunreinigt. — C. Flügge (das. S. 445) schliesst daraus, die chemische Analyse sei für die hygienische Beurtheilung eines Wassers werthlos. — Dagegen zeigt M. Neisser (das. S. 475), dass die mikroskopische Wasseruntersuchung für die Beurtheilung eines Trinkwassers nicht brauchbar sei [1]).

Muscheln als Ursache der Verunreinigung des Leitungswassers. Nach E. Friedel (Brandenburgia 1896) zeigte ein Theil des Berliner Leitungswassers einige Tage einen fauligen Geschmack, der dadurch veranlasst wurde, dass grosse Mengen Schafklauen-Muscheln, Congeria polymorpha, welche sich in den Rohren angesiedelt hatten, plötzlich abstarben und dann faulten.

Wasserversorgung der Stadt Lissabon bespricht ausführlich H. Mastbaum (Z. angew. 1896, 200).

Wasserversorgung deutscher Städte bespricht E. Grahn (J. Gasbel. 1896, 613).

Grundwasser-Enteisenungsanlage des Kieler Wasserwerkes. Nach R. Pippig (J. Gasbel. 1896, 650) wird die Stadt Kiel mit Grundwasser versorgt, welches durch zwei getrennte Brunnenanlagen aus diluvialen Kiesschichten gewonnen wird. Das Wasser ist rein und in hygienischer Beziehung bezüglich der Lage der Fassungsstellen, der technischen Ausbildung der Brunnenanlagen, sowie nach der chemisch-bakteriologischen Beschaffenheit des Wassers einwandfrei. Einen grossen Uebelstand besitzt aber das Wasser beider Fassungen in seinem hohen Eisengehalt, welcher durchschnittlich 2 bis 4 mg im Liter beträgt, aber zeitweise bis über 6 mg bei einem Theil der Brunnen steigt. Der Eisengehalt des Wassers hatte die bekannten üblen Folgen für die Beschaffenheit des Leitungswassers: starke hässliche Trübung und gelbe Färbung, Ablagerung von Eisenschlamm in Rohrleitungen und Reservoiren, welcher zeitweise aus den Zapfhähnen an den Verbrauchsstellen herausgespült wurde, massenhafte Wucherungen der Crenothrix polyspora, welche in langen Fäden das Wasser durchzog und deren absterbende Vegetationen dem Wasser einen üblen fauligen Beigeschmack verliehen. Im Jahre 1894 wurde eine Enteisenungsanlage beim Wasserwerk Schulensee ausgeführt, welche seit den ersten Tagen des Januar vorigen Jahres in Betrieb ist. Die beim Wasserwerk schon früher vorhandenen Förderanlagen waren für eine Reinigungsanlage mit Filtration insofern günstig, als die anfänglich für Förderung und Filtration von Oberflächenwasser (aus dem von der Eider durchflossenen Schulensee, an welchem das Werk liegt) angelegt war. Jede Pumpmaschine hat eine getrennte Rohwasser- und Reinwasserpumpe; erstere fördern das aus den verschiedenen Brunnen in einem Sammelbrunnen zusammenfliessende Rohwasser auf die Reinigungsanlage, während die Reinwasserpumpen

1) Vgl. Ferd. Fischer: Das Wasser (Berlin, J. Springer), S. 272.

das von letzterer in den Reinwasserbehältern sich sammelnde Reinwasser zur Stadt bezw. den Hochbehältern pumpen. — Die Enteisenungsanlage ist für eine Leitung von 15 000 cbm in 24 Stunden angelegt; sie zerfällt in die Lüfter und die Filter; das Rohwasser wird zuerst über die Lüfter gepumpt; hier wird die Ausfällung des gelösten Eisens bewirkt; das gelüftete Wasser, welches noch Eisen fein vertheilt, mechanisch suspendirt enthält, wird auf die Filter geleitet und in diesen vollständig von dem Eisen befreit. Es hat sich als bestes Lüftungs- oder Ausfällungsverfahren die Rieselung über Koks erwiesen, wenigstens für die vorliegenden Verhältnisse, bei Wasser mit hohem Eisengehalt. — Es waren schon früher auch Enteisenungsversuche mit Lüftung durch blosses regenartiges Herabrieseln des Wassers aus Brausen mit 1 bis 2 m Fallhöhe und daraufolgende Schnellfiltration mit Feinkies, wie Oesten es empfohlen hat, angestellt worden. Die Wirkung einer Behandlung des Wassers nach diesem Verfahren war zunächst qualitativ bei weitem nicht so vollkommen, indem bei einer Leistung von 1 cbm stündlich auf 1 qm Filter erst 24 Stunden nach Inbetriebnahme eines frischen oder gereinigten Filters ein genügend reines, aber noch keineswegs ganz eisenfreies Filtrat erzielt wurde bei einem Eisengehalt im Rohwasser von etwa 2 mg im Liter. Hierbei war das Filter in 7 Tagen vollständig todt gearbeitet und der Filterkies in seiner ganzen Schicht mit Eisen verschlammt, so dass er vollständig erneuert werden musste. Bei höherer quantitativer Leistung wurde das Filtrat mehrere Tage hindurch überhaupt nicht vollständig gereinigt, wenn auch gegen das Rohwasser bedeutend verbessert, und das Filter arbeitete sich in vier Tagen todt. — Noch ein drittes Verfahren nach Angaben von Thiem, nach welchem die Enteisenungsanlage des Leipziger Wasserwerkes errichtet worden ist, war hier ausprobirt worden, nämlich mit Verwendung von Grobkies (von 8 bis 10 mm Korngrösse) in 1,40 m hoher Schicht; das Rohwasser fiel aus einer Brause direct auf das Filter. Die qualitative Wirkung war bei den Versuchen mit dem Grundwasser einer der beiden Brunnenanlagen mit nur etwa 1 mg Eisenoxydul im Liter ungenügend, indem es 10 Tage lang nach Inbetriebsnahme eines Filters dauerte, bis die Eisenausscheidung vollkommen war, und 4 Tage, bis ein allenfalls genügend reines, klares Filtrat (mit 0,20 mg Eisengehalt) erzielt wurde. Dagegen war allerdings die quantitative Leistung eine ganz bedeutende, wie bei der groben Körnung des Filterkieses zu erwarten stand. Nachdem aber einmal das Filter todtgearbeitet war, war die ganze Höhe des Kieses mit Eisenschlamm durchsetzt und eine vollständige Ausspülung desselben durch wiederholtes Durchjagen grosser Wassermengen nicht zu erzielen. — Das Rohwasser wird nun gleichmässig über eine 3 m hohe Schicht grober Koksstücke von 200 qm Grundfläche vertheilt und rieselt durch diese Koks hindurch. Diese Koksschicht ist in einem Gebäude mit 8 Abtheilungen von je rund 25 qm Fläche untergebracht; unter diesen 8 Lüftern liegen Absetzbehälter. Der Koks ruht auf eisernen Rosten, welche den Durchzug von Luft von unten her durch die Koksschicht gestatten, in den Umfangsmauern des Lüfter-

gebäudes sind in Höhe der Roste eine grössere Anzahl mit Gitter versehene Oeffnungen gelassen, durch welche von aussen Luft in die Koks einziehen kann. Inmitten der 8 Kammern steigt das 600 mm Rohwasserpumprohr bis über die Lüfter hoch; aus einem eckigen Vertheilungskasten mit 8 genau gleich breiten, mit Unterkante in genau gleicher Höhe liegenden Poncelet-Ueberfällen vertheilt sich zunächst das Wasser in 8 gleichen Theilen in je ein Zuflussgerinne für jede der 8 Lüfterabtheilungen; an jede Zuflussrinne schliesst sich eine quer zu dieser, und genau über der Mitte einer Lüfterabtheilung liegende Vertheilungsrinne an. Unter letzteren, über der ganzen Fläche der Lüfter, liegen Wellbleche mit der Wellenrichtung quer zu den Vertheilungsrinnen. Letztere sind im Boden und die Wellbleche in den Wellenthälern gelocht; das aus dem Zuflusskasten zuströmende Wasser läuft aus den Vertheilungsrinnen gleichmässig in der ganzen Länge auf die Wellbleche, vertheilt sich in diesen in den Wellenthälern und rieselt so gleichmässig über die ganze 200 qm grosse Fläche der Lüfter. Die 8 Ueberfälle des Vertheilungskastens sind mit einfachen Absperrschiebern versehen, so dass beliebige Abtheilungen der Lüfter abgeschlossen werden können. Das aus der Koksschicht niederrieselnde Wasser sammelt sich in den darunter befindlichen Absetzbehältern; diese sind durch Scheidewände in zwei Abtheilungen getrennt, so dass über jeder 4 Lüfter stehen. An die Absetzbehälter sind 2 überwölbte, mit Lichtschächten versehene Vorbehälter angebaut, welche durch niedrige breite Oeffnungen dicht über der Sohle mit ersteren in Verbindung stehen. Die Absetzbehälter haben wieder in Höhe des Wasserspiegels je einen breiten Ueberfall nach der Entnahmekammer. Das gelüftete Wasser sinkt zuerst langsam in den Absetzbehälter nieder, tritt durch die unteren Verbindungsöffnungen in die Vorbehälter und muss hier wieder aufsteigen, um über die Ueberfälle nach der Entnahmekammer zu strömen, wo es in die Leitungen für die Filter vertheilt wird. — Ein grosser Theil des sich durch die Lüftung ausscheidenden Eisens setzt sich bereits im Koks ab, auf deren rauher Oberfläche der Eisenschlamm anhaftet, ohne jedoch sich festsetzen zu können; ein weiterer Theil bleibt auf dem Boden der Absetz- und Vorbehälter liegen, wo sich bei den regelmässigen Reinigungen grosse Schlammmassen angesammelt finden, so dass auf diese Weise das nach den Filtern gelangende Wasser nur noch etwa $^1/_6$ bis $^1/_4$ des ursprünglichen Eisengehaltes enthält. Hierdurch werden die Filter sehr entlastet, d. h. sie haben eine bedeutend längere Betriebsdauer und bedingen deshalb geringere Betriebskosten. Von Zeit zu Zeit müssen die Lüfter von dem abgesetzten Eisen gereinigt werden; die Betriebsdauer hängt von dem Eisengehalte des Rohwassers ab. Bisher, bei etwa 4 mg Eisenoxydul, hat es sich als zweckmässig herausgestellt, nach etwa 100 000 cbm Leistung eine Hälfte der Lüfter (also von 4 Abtheilungen) zu reinigen. Die Reinigung geschieht auf einfachste Weise durch kräftiges Spülen. Nacheinander werden von den 8 Lüftern 6 bis 7 durch die Schieber am Vertheilungskasten aufgestellt, so dass die ganze Wassermenge auf 1 oder 2 Lüfterabtheilungen läuft

(je nach der Gesammtmenge des gepumpten Wassers; bei 300 bis 400 cbm stündlicher Förderung werden die Abtheilungen einzeln, bei grösserer Wassermenge zu zweien gespült). Um diese bedeutend grössere Wassermenge durchzulassen, haben die Vertheilungsrinnen in den Seitenwänden, sowie die Wellbleche in den Wellenbergen grössere Löcher, welche im gewöhnlichen Betriebe über dem Wasserspiegel liegen; bei der Spülung steigt das Wasser so weit, dass es auch durch diese Oeffnungen durchfliesst; das sehr schlammige Spülwasser wird nicht verwendet, sondern mittels zweier Entleerungsschieber mit Ableitungen in den Kanal abgeführt. Durch diese Spülungen wird aber der Schlamm nicht vollständig aus den Koks beseitigt; es setzen sich vielmehr mit der Zeit doch allmählich Eisenablagerungen fest; zur gründlichen Beseitigung derselben wird einmal jährlich durch besondere in den äusseren Mauern der Lüfterabtheilungen vorgesehene, dicht über den Rosten liegende Thüren die ganze Koksfüllung herausgezogen und durch Abspritzen mit Druckwasser gereinigt, worauf dieselben Koks wieder eingebracht werden. Um dieses zu vermeiden, ist versuchsweise eine Lüfterabtheilung mit einer Packung hochkantig und mit Zwischenräumen gestellter Ziegelsteine ausgerüstet worden. Die qualitative Leistung ist wenig verschieden von derjenigen der Koksfüllung; eine vollständige Abspülung der Steine von dem anhaftenden Eisenschlamme durch blosse Spülung ist auch hier nicht zu bewirken; dabei haben die Steine den Nachtheil, dass sich bei plötzlich erhöhtem Rohwasserzufluss leicht während des regelmässigen Betriebes Schlamm abspült; schliesslich ist die Steinpackung bedeutend theurer und sie erfordert stärkere Roste zur Unterstützung. — Eine ganz gute Wirkung behufs Entlastung der Koksfüllung ist erzielt worden durch doppelte Lagen von Weidengeflecht, welche auf die Koksfüllung gelegt werden. In denselben setzt sich eine bedeutende Menge Eisen gleich von vornherein ab; die in bequem handlicher Grösse hergestellten Horden werden von Zeit zu Zeit abgenommen, abgespült und wieder aufgelegt. — Die Filter sind Sandfilter der üblichen Art; die 4 Filterbehälter sind mit den Längswänden aneinander und zum grösseren Theil in die Erde gebaut. Jedes ist im Lichten 21 m lang und 15 m breit und hat 309 qm freie Filterfläche; sie sind mit je 3 Kappen überwölbt und mit Erdschüttung überfüllt. Jedes Filter hat eine überwölbte, mit Thor versehene Einfahrt und ein Regulirhäuschen. Die Filterfüllung besteht von unten nach oben aus 48 cm hohem Packungsmaterial, Steinen und Kies von abnehmender Stück- bezw. Korngrösse und schliesslich 70 cm scharfem Sande. In jedes Filter tritt in Höhe der Sohle eine 300 mm Leitung von den Lüftern; die Leitung geht durch eine Abtheilung des Regulirhäuschens, in welchem ein Absperrschieber eingeschaltet ist. Im Filter gabelt sich die Leitung in zwei Theile und von jedem Strang gehen zwei Rohre durch das Filtermaterial empor, welche oben 20 cm über Sandoberfläche trompetenartig erweiterte Ausgüsse haben. Der Hauptsammelkanal des filtrirten Wassers in der Filtersohle steht mit einer anderen Kammer des Regulirhäuschens in Verbindung; in derselben befindet sich

eine Querwand mit einem Ueberfall, dessen Kante 30 cm über der höchsten Sandoberfläche liegt; von der hinter diesem Ueberfall liegenden Kammer geht mit Schieber die Reinwasserableitung aus. Der Reinwasserabfluss liegt also in constanter Höhe, während der Rohwasserspiegel über dem Sande während des Betriebes bei constant bleibendem Rohwasserzufluss langsam ansteigt, und so den bei der allmählich sich verschlammenden Filtersandoberfläche erforderlichen steigenden Druck zum Durchpassiren gleicher Wassermengen selbstthätig herstellt. Regulirvorrichtungen für die Einstellung oder Einhaltung einer bestimmten Filtrirgeschwindigkeit sind nicht vorhanden und nicht erforderlich, da die für Reinigung von Oberflächenwasser aus bakteriologischen Rücksichten zu beobachtenden Bedingungen über die Filtrationsgeschwindigkeit nicht in Betracht kommen. Es werden lediglich durch Bedienung der Zufluss- und Abflussschieber drei der vier Filter in Betrieb gehalten bezw. gewechselt, worauf die gesammte Wassermenge denselben in gleichen Antheilen zufliesst und aus jedem Filter dieselbe Menge Reinwasser nach den Reinwassersammelbehältern fliesst. Jedes Filter hat eine Ueberlauf- und eine Entleerungsleitung. Um ein todtgearbeitetes Filter wieder gebrauchsfähig zu machen, wird in der üblichen Weise die auf der Oberfläche abgesetzte Schlammschicht abgetragen und hinaustransportirt; das Eisen dringt nicht tief in den Sand ein; nach Abtragung einer 1 bis 1,5 cm starken oberflächlichen Schicht ist das Filter wieder betriebsfähig. Wenn im Laufe der Zeit durch solche wiederholte Reinigung die Höhe des Filtersandes auf 30 bis 40 cm herabgegangen ist, dann wird das Filter mit frischem Sand wieder aufgefüllt.

Reinigung eisenhaltigen Grundwassers. Nach Dunbar (Z. Hyg. 22,68) gibt es in Hamburg einzelne Brunnenwässer, welche bei der Lüftung das Eisen nur sehr langsam ausscheiden. Es sind bei einigen Brunnen nach dem Piefke'schen Modelle Enteisenungsapparate eingeführt. Diese haben sich insofern bewährt, als auch die für die Behandlung ungünstigsten Wässer mittels dieser Apparate fast vollständig vom Eisen befreit werden und ein sehr schmackhaftes, klar bleibendes Wasser lieferten. Ein Nachtheil dieser Apparate ausser dem hohen Anschaffungspreis ist die häufig nothwendige Reinigung, die von Laien nicht immer mit der nothwendigen Sorgfalt ausgeübt wird. Diese Uebelstände sucht ein Verfahren Kröhnke's zu vermeiden. Zu dem Zwecke erhält das Wasser zuerst einen Zusatz eines Eisensalzes (am besten Eisenchlorid) und Kalk, wodurch ein schwerer voluminöser Niederschlag gebildet wird. Das Wasser wird dann von unten nach oben durch ein eingepresstes Sandfilter geleitet. Der Eisenschlamm fällt in einen trichterförmigen Boden, wodurch das Sandfilter wesentlich erleichtert wird. Das Kröhnke'sche Verfahren hat sich im Kleinbetriebe bei einzelnen Brunnenanlagen und auch im Grossen (Artilleriekaserne in Cuxhaven) bewährt. Das gewonnene Wasser ist farblos und von gutem Geschmacke.

Zur Reinigung von eisenhaltigem Brunenwasser.

A. Lübbert (Z. Hyg. Bd. 21 u. 22) empfiehlt das Steckel'sche Verfahren (J. 1894, 547). Angeblich fällt die auf dem Ferrihydrat verdichtete Kohlensäure den Kalk als Carbonat und macht die Eisenoxydverbindung fähig, immer von Neuem wieder wirksame Kohlensäure aufzunehmen. Ein anderer Theil des gelösten Aetzkalkes geht mit dem Ferrihydrat eine feste Verbindung ein, welche durch Wasser nicht auslaugbar ist. Ein solcher Brunnen versorgt schon seit 17 Jahren in Breslau den Wasserbedarf eines Gasthauses und eines Gemüsegartens. Das ausgepumpte Wasser ist frei von Eisen und Aetzkalk. (Der Aetzkalk ist selbstverständlich längst in Carbonat übergeführt und wirkt lediglich als Filter. F). — Lübbert empfiehlt ferner für eisenhaltiges Wasser Filter, welche mit Kies und Tricalciumphosphat gefüllt sind.

Asbestfilter von F. Breyer (D. R. P. Nr. 85 237 u. 85 238). Das filtrirende Asbestgewebe D (Fig. 139) ist über eine Platte A gespannt, die mit Quer- und Längsrippen versehen ist, so dass die von aussen nach innen filtrirte Flüssigkeit unten aus Oeffnung B abfliessen kann. Bei diesem Durchgang im Innern des Filters sich etwa ausscheidende Gase verlassen den Apparat durch Rohr C, ebenfalls am unteren Ende des Filters. Das Filter nimmt bei grosser, filtrirender Oberfläche wenig Raum ein; zur Vergrösserung derselben können mehrere Elemente zu einem Ganzen vereinigt werden.

Fig. 139.

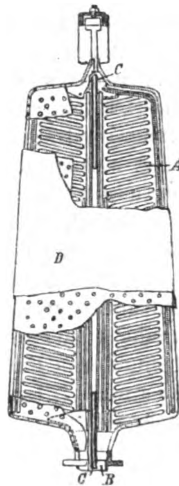
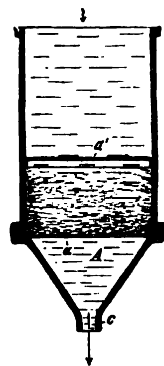


Fig. 140.

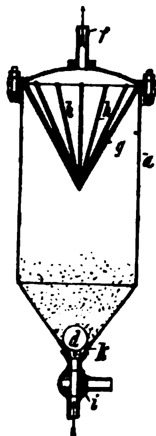


Das Filter von R. Westphalen und F. v. Kuhn (D.R.P. Nr. 86 675) enthält als Filterstoff lose Fasern, am besten Asbestfasern, die dadurch zwischen zwei Siebflächen a (Fig. 140) und a^1 in der zu filtrirenden Flüssigkeit zum Theil schwebend erhalten werden, dass durch die Verjüngung des Austrittsraumes A eine Austrittsöffnung c geschaffen wird, deren Querschnitt kleiner ist, als die einzelnen Oeffnungen einer Siebfläche zusammen. In Folge dessen verfilzt und verstopft sich die filtrirende Schicht kaum.

Wasserfilter. Nach O. Schmidt (D. R. P. Nr. 86 571) erfüllt der lose Filterstoff den unteren Theil des Gefässes a (Fig. 141, S. 466). Indem das zu reinigende Wasser unten durch Hahn i eintritt, wirbelt es das lose Filtermaterial auf, gibt an dieses suspendirte Verunreinigungen ab und verlässt das Gefäss oben durch Rohr f. Um das eintretende Rohrwasser gleichmässig unter die Filtermasse zu vertheilen, kann über der Eintrittsöffnung eine auf Rippen k ruhende Kugel d angeordnet werden.

Ist das Gefäss *a* nicht hoch genug, um eine Gewähr gegen eine Fortführung des losen Filtermaterials zu bieten, so kann man, um dem vorzubeugen, ein über Stäbe *h* gespanntes Tuch *g* anbringen.

Fig. 141.



Wasserfilter. Nach J. Dege (D. R. P. Nr. 87 677) findet ein ständiger Kreislauf des filtrirten Wassers im Filter statt. — Druckfilter von F. H. Eydman (D. R. P. Nr. 88 927) und American Tripoli Company (D. R. P. Nr. 88 446).

Zur Herstellung einer Filtermasse lässt G. M. Phillips (D. R. P. Nr. 85 572) zerfaserten Asbest auf Mousselingewebe ablagern.

Zur Herstellung von Platten aus Filtermasse empfiehlt H. A. Nitzsche (D. R. P. Nr. 89 000) während des Pressens der Filtermasse in beliebigen Abständen von einander angeordnete Dorne von beliebigem Querschnitt durch dieselbe hindurchtreten zu lassen, um so bleibende Lochungen zu erzeugen und ein schnelleres Trocknen der versandfertigen Platte zu erzielen.

Zum Reinigen und Sterilisiren von Filtermasse aus Cellulose will E. O. Weber (D. R. P. Nr. 86 099) in das Filter strömenden Wasserdampf eintreten lassen.

Für Filter aus an den Stirnenden geschlossenen, einander umhüllenden Siebcylindern mit dazwischen befindlichem losen Filtermaterial empfiehlt G. König (D. R. P. Nr. 86 606) einseitige Theilung des äusseren Siebmantels längs der Cylinderachse, so dass die gegenüberstehenden, der Cylinderachse parallelen Stossenden mehr oder weniger über einander greifen und angezogen werden können, zum Zwecke, ein je nach Bedarf mehr oder weniger starkes Zusammenpressen des zwischen beiden Siebflächen befindlichen Filtermaterials zu ermöglichen.

Wasserfilter will J. Lomax (D. R. P. Nr. 89 693) dadurch lüften, dass das Filtermaterial regelmässig in gewissen Zeitabschnitten in selbstthätiger Weise mit Sauerstoff angereichert wird. Dies geschieht, indem man die Filtrirschicht in regelmässigen Zwischenräumen mit der Flüssigkeit überfluthet, die letztere durch die Schicht gänzlich hindurchsickern lässt und dadurch diese für den Zutritt der Luft freilegt, welche dann das Material wieder durchtränkt, dasselbe also wieder mit Sauerstoff anreichert.

Zellenfilter mit lose eingehängten Filterzellen empfiehlt E. Hübner (D. R. P. Nr. 85 804).

Torfmull als Filtermittel will H. Riensch (D. R. P. Nr. 88 519) vorher kochen und dämpfen. Der so behandelte Torfmull wird in dem feuchten Zustand, in welchem er hierbei erhalten wird, zur Reinigung verwendet. Dieses geschieht durch Einrühren in das zu reinigende Wasser, wobei die reinigende Wirkung eine äusserst schnelle

und vollständige ist, da die poröse Masse sofort mit der Flüssigkeit in innige Berührung tritt.

Doppelte Filtration des Wassers. Nach E. Götze (Z. Ingen. 1896, 820) sind beim Bremer Sandfilterwerk die Rohwasserräume und Reinwasserräume der einzelnen Filter wechselseitig durch Heberleitungen verbunden. Die 12 offenen Filter sind so verbunden, dass mit wenigen Ausnahmen ein jedes von 2 anderen Filtrat zur Nachfiltration erhalten kann und dass ein jedes sein Filtrat an das eine oder das andere von 2 naheliegenden Filtern abgeben kann. Soll eine Leitung in Betrieb genommen werden, so wird sie durch einen darauf angebrachten kleinen Körting'schen Wasserstrahl-Luftsauger binnen 2 bis 5 Minuten angesaugt. Die treibende Kraft für das durch den Heber nach einem andern Filter zu fördernde Wasser wird dadurch hergestellt, dass der Wasserspiegel im Nachfilter um die für den Heber erforderliche Druckhöhe (etwa 50 bis 100 mm) niedriger gehalten wird als im Vorfilter. Der Absperrschieber in der Rohwasserleitung eines als Nachfilter benutzten Filters ist für gewöhnlich geschlossen, doch kann durch ihn dem einfach filtrirten Wasser auch nach Belieben Rohwasser zugesetzt werden. Der Betrieb mit einem solchen Filterwerk wird im Allgemeinen in der altgewohnten Weise geführt: jedes Filter filtrirt einfach und gibt sein Filtrat unmittelbar in den Reinwasserbehälter ab. Abweichungen davon finden nach Reinigungen und nach Sandauffüllungen der Filter, ferner bei Hochwasser statt. Nach jeder Reinigung und Neuauffüllung wird das erste, in Folge solcher Eingriffe in den regelmässigen Arbeitsvorgang minderwerthige Filtrat so lange durch ein naheliegendes Filter nachfiltrirt, bis es nach Bildung einer Schlammschicht gleich einwandfreie Beschaffenheit hat wie das der normal arbeitenden Filter. Das Verfahren (D. R. P. Nr. 84 837) ist ihm patentirt.

Sandfiltration in Pilsen arbeitet nach F. Kundrat (Z. Nahrung. 1896, 66) nicht besonders günstig, weil das Filtermaterial mangelhaft ist.

Wirkung der Wasserfilter hat Plagge (Veröff. d. Militär-Sanitätswesens, Heft 9) geprüft. Darnach erwiesen sich Kohlefilter als ganz unwirksam; sie lassen die Bakterien ungehindert hindurch und werden bald eine Brutstätte für dieselben. — Eisenschwammfilter (Bischof [Spongy-iron-filter]), das im Beisein des Erfinders untersucht wurde, war ganz unwirksam. — Stein-, Kies-, Sand-, Tuch-, Schwamm- und Papierfilter der verschiedensten Art ergaben ebenfalls kein genügendes Resultat. — Thonfilter (Olschewsky) mit Rückspülung erwiesen sich in mehrfachen Exemplaren von verschiedener Durchlässigkeit für Bakterien und trotz zahlreicher mühsamer Verbesserungsversuche des Erfinders als ganz unwirksam. — Asbestmikromembranfilter von Breyer in Wien sind nur kurze Zeit keimdicht, liefern ziemlich viel Wasser, sind aber äusserst umständlich bei der Instandsetzung und praktisch nicht brauchbar. — Asbestscheibenfilter von Arnold und Schirmer (Berlin) halten eben-

falls eine Zeit lang völlig keimdicht, liefern aber nicht genügend Wasser, erfordern viel Asbestscheiben und sind in grösseren Exemplaren zu unhandlich. — Chamberland-Porzellanfilter sind anfangs vollkommen keimdicht, werden aber später von den Bakterien durchwachsen und liefern eine praktisch nicht genügende Menge Wasser. — Verschiedene Versuchsfilter aus Thoncylindern und Asbestscheiben von W. Hesse waren eine Zeit lang keimdicht, sind für den praktischen Gebrauch nicht geeignet. — Als Anforderung an ein Wasserfilter stellt Plagge voran, dass dasselbe die Infectionserreger nicht durchlassen soll, d. h. es muss keimdicht sein. Alsdann kommen die Mengen des gelieferten Wassers, die Leichtigkeit der Bedienung (Reinigung), die Anschaffungs- und Betriebskosten u. a. m. in Betracht. Vom hygienischen Standpunkte gibt Plagge jedem Filter, das von vornherein keimfreies Wasser liefert, aber unter sonst gleichen Umständen demjenigen Apparate den Vorzug, der grosse Mengen keimfreies Wasser am bequemsten und billigsten beschafft. Dauernd keimfreie Filter gibt es nicht. Aus diesem Grunde müssen die zeitweise keimdichten Filter in der Weise benutzt werden, dass man für rechtzeitige Reinigung und Sterilisation sorgt. — Die zu prüfenden Filter müssen vor dem Versuch sterilisirt sein. In einigen Fällen, wo, wie z. B. bei den Kohlefiltern, Undichtigkeit von vornherein zu vermuthen ist, kann man die Schwierigkeiten der Sterilisation ganz umgehen, indem man bestimmte, nicht überall vorkommende Bakterienarten, bezw. Culturen von Infectionsstoffen zur Prüfung verwendet, deren Durchtritt dann die Undichtigkeit des Filters, auch ohne Sterilisirung desselben, sicher und endgültig beweist. Die Prüfung selbst erfolgt nach allgemein geläufigen bakteriologischen Regeln, mit Hilfe von Gelatine- und Agarculturen. Neue Versuche ergaben:

A. Kohlefilter: Von der Firma Bühring & Co. in Hamburg: völlig unbrauchbar. — Das Gleiche gilt von dem Filter von Möller in Hamburg-Barmbeck. — Patentfilter von Rich. Gerville-Hamburg (D. R. P. Nr. 51 638) ebenfalls für Keime leicht durchlässig. — Filter aus präparirtem Kokspulver von Koch in Halle erwies sich ausser Stande, Schmutzwasser auch nur für das blosse Auge ausreichend zu klären. — Filter von Maignen (London) erwies sich als völlig unwirksam. — Filter aus der Fabrik plastischer Kohle von A. Rugge, früher Lorenz, Berlin, filtrirte Gartenerde aufschwemmungtrübe, war völlig keimundicht.

B. Cellulose- und Papierfilter von Möller u. Holberg, Stettin, filtrirt klar, aber ist nicht keimdicht.

C. Asbestfilter: Das Breyer'sche Mikro-Conglomerat-Asbestfilter neuester Construction lässt etwa 10 Proc. der im Wasser vorhandenen Keime passiren. — Asbestfilter von Trenkler in Wien hält nur $^9/_{10}$ der vorhandenen Bakterien zurück, dagegen filtriren keine Thontrübungen klar hindurch. — Asbestsoldatenfilter des Freiherrn v. Kuhn in Wien vermögen zwar ein verunreinigtes Wasser äusserlich zu reinigen und ziemlich vollständig zu klären, lassen aber Bakterien durch. —

Patent-Asbestschnellfilter H. Jensen & Co., Hamburg, wirkt wie das vorige. — Asbestscheibenfilter von Arnold & Schirmer (Schnellfilter, Construction D) liess in seiner Ergiebigkeit ziemlich schnell nach, wirkt aber bakteriologisch günstig. — Asbestfeinfilter von Sellenscheidt-Berlin hielt zuerst zwar Thontrübungen, aber keine Bakterien zurück. Die Wirksamkeit mit langfaserigem Asbest war bedeutend besser als bei Füllung mit Baumwolle. Ein von der Firma später gelieferter Apparat in Verbindung mit einer Sterilisationsvorrichtung und mit einer Füllung aus gleichen Theilen kurz- und langfaserigen Asbestes war keimdicht. Die Möglichkeit einer jederzeit leicht und sicher auszuführenden Sterilisirung sichert diesem Apparate einen Vorzug vor anderen ähnlichen. Die Ergiebigkeit (5 bis 8 *l* in der Minute) wäre wohl noch zu steigern, ohne die Keimdichtigkeit preiszugeben. Eine Mischung von 80 Proc. Baumwolle, 10 Proc. lang- und 10 Proc. kurzfaserigem Asbest ergab bei einer Leistung von 32 bis 34 *l* für eine Minute selbst bei Anwendung von Gartenerdeaufschwemmungen ein Filtrat mit nur noch vereinzelten Keimen, so dass hier die gesuchte Grenze zwischen möglichster Durchlässigkeit und unbedingt erforderlicher Dichte schon nahezu erreicht sein dürfte.

D. Thon- und Porzellanfilter: Filter der Sanitäts-Porzellanmanufactur W. Haldenwanger, Charlottenburg. Verschiedene Kerzen waren zwar ergiebig, aber keimundicht, eine andere Gruppe war bakteriologisch wirksamer, lieferte aber nur wenig Wasser. — Französisches Taschenfilter aus Asbestporzellan (Porcelaine d'amiante) der Maison Mallié, Paris. Ein Filter erwies sich zwar keimdicht, aber nicht ergiebig. — Filter Chamberland à nettoyer mécanique O. André gibt, wie die Chamberlandkerzen 5 bis 10 Tage lang zuverlässig keimfreies Wasser, aber nicht in genügender Menge; die Sterilisirung ist schwierig.

E. Kieselguhrfilter (System Nordtmeyer) von Berkefeld in Celle. Die Ergiebigkeit derselben ist gross, die Haltbarkeit nicht so gering, wie vielfach geschildert wird, auch die Keimdichtigkeit spricht zu Gunsten der Filter, unter denen allerdings auch durchlässige vorkommen.

Zur Verhütung von Kesselsteinbildungen will C. Abel (D. R. P. Nr. 88435) Phenole, Kresole oder Xylenole zusetzen. Die Wirkung des Zusatzes derselben beruht angeblich darauf, dass sie durch die in der Wärme oder bei gleichzeitigem Zusatz von Alkalien oder Erdalkalien zum Speisewasser ausfallenden, den Kesselstein bildenden Salze zum Theil angezogen und mit letzteren niedergerissen werden. Dabei umhüllen sie die ausgeschiedenen Theilchen des Niederschlages und verhindern so einerseits das Zusammenbacken von harten Krusten, sowie das Ansetzen derselben, andererseits dringen sie in etwa bereits gebildeten Kesselstein ein, werden jedoch in Folge ihrer bei steigender Temperatur zunehmenden Löslichkeit durch das Speisewasser wieder ausgezogen und bewirken dadurch die Auflockerung der entstandenen Kesselsteinkrusten. Die gleichzeitige Verwendung von Phenolen und Alkalien ist besonders

deshalb zu empfehlen, weil sie unter Druck vorzügliche Lösungsmittel für Fette sind und letztere unschädlich machen, denn, wie einleitend erwähnt, spielen die Fette bei der Kesselsteinbildung eine hervorragende Rolle. Der Zusatz an Phenolen und Alkalien verhindert gleichzeitig das Rosten des Kessels (?).

Kesselstein aus einem kieselsäurehaltigen Speisewasser abgesetzt, hatte nach A. Reichard (Chemzg. 1896, 65) folgende Zusammensetzung:

Wasser unter 110°	5,967
Kieselsäure	44,982
Kalk	27,150
Magnesia	2,710
Thonerde	5,853
Schwefelsäure	0,814
Chlornatrium	1,847
Kali	1,093
Wasser über 110°	7,057
	97,473

Abwasserreinigung. Nach Friedrich & Glass (D. R. P. Nr. 88 504) wird aus einem Schweelofen kommende Schlammkohle in dem zu reinigenden Wasser abgelöscht, wobei sich die durch die Löschtrommel fallenden Kohletheilchen dem Wasser beimengen und zu seiner Klärung beitragen, während die zurückbleibenden gröberen Kohlenstücke zum Aufbau einer Filteranlage verwendet werden. Nach Verschlammung derselben wird die oberste Lage abgehoben und nach erfolgter Vortrocknung in den Schweelofen gebracht, um von da den beschriebenen Weg abermals zu durchlaufen.

Zur Abwasserreinigung wird nach O. Schmidt (D. R. P. Nr. 87 417) Braunkohle nass aufs Feinste gemahlen, dann lässt man sie ununterbrochen als dünnen Brei zu den zu reinigenden Abwässern zufliessen, sich damit (etwa durch ein Mischgefluder) innigst mischen und dann, nachdem die Einwirkung eine kurze Zeit stattgefunden hat, ebenfalls ununterbrochen eine zur raschen Fällung der noch suspendirten Humusstoffe genügende, nicht aber überschüssige Menge löslicher Salze des Eisens, Aluminiums und Magnesiums zutropfen. Die so behandelten Abwässer klären sich angeblich schnell und mit grösster Leichtigkeit. Den Schlamm kann man dann auf bekannte Weise durch Absetzbassins, Pressen u. dgl. beseitigen. — Nach dem Zusatzpatent 89 944 soll das so vorgereinigte Wasser durch Teiche abfliessen, in denen Wasserpflanzen, besonders die Wasserpest, Anacharis alsinastrum, wuchern.

Abwasserreinigung mit Kalk. Nach G. Grether (Arch. Hyg. 27, 189) wurden bei der Behandlung von Berliner Kanalwasser mit Kalk nur wenige Bakterienarten nicht abgetödtet.

Gerbereiabwasser[1]). Ein Gutachten des obersten Sanitätsrathes in Oesterreich schliesst sich folgenden Ausführungen Gintl's an:

1) Vgl. Ferd. Fischer: Das Wasser (Berlin 1891), S. 199.

„Die Abwässer aus dem Gerbereibetriebe, welche sich aus den von Zeit zu Zeit abzuleitenden Weich- und Waschkufenwässern, dann den ausgebrauchten Kalkäscherlaugen, den Spül- und Waschwässern der geäscherten Häute, den Abwässern vom Ausstreichen der geäscherten und geschwellten Häute und sonstigen Spülwässern aus der Aescherwerkstätte, weiter den Spülwässern der Farben und den zeitweilig abzuleitenden, ausgebrauchten Lohbrühen, dann den Waschwässern der Haare zusammensetzen, sind ihres Reichthumes an fäulnissfähigen, organischen Substanzen wegen besonders geneigt, in faulige Zersetzung überzugehen und liefern nach kurzer Zeit, zumal in wärmeren Jahreszeiten, eine höchst übelriechende, jauchige Flüssigkeit von dunkelbrauner bis schwarzer Farbe, die weder durch eine Filtration über Kies oder Sand, noch auch über gebrauchte Lohe, am allerwenigsten aber durch Zusatz von Kalkmilch in einen auch nur halbwegs gereinigten Zustand versetzt werden kann. Ein Zusatz von Kalkmilch zu solchen Abwässern, die stets stark alkalisch reagiren, und für welche sohin einen Kalkzusatz bis zur neutralen oder schwach alkalischen Reaction vorzuschreiben, nur auf einer völligen Unkenntniss der Qualität dieser Wässer beruht, hat keinerlei reinigenden oder klärenden Effect und wäre geradezu zweckwidrig, weil durch die Erhöhung der alkalischen Reaction, die jeder weitere Kalkzusatz bedingt, eine weitere lösende Wirkung auf die eiweissartigen Stoffe, welche in diesen Wässern suspendirt sind, ausgeübt wird. Wenn nun, wie nach dem vorliegenden Projecte geschehen soll, diese Wässer durch eine Zeit von vier Tagen, oder unter Umständen noch länger in der geplanten Reinigungsanlage zurückgehalten werden sollen, um vermeintlich filtrirt und gereinigt zu werden, so würde damit nichts weiter erzielt werden, als dass der Fäulnissprocess zunehmend lebhafter und intensiver wird und dass Massen von Fäulnissgasen sich in der Umgebung der Reinigungsanlage verbreiten und endlich eine lebhaft faulende, höchst übelriechende Jauche zum Abflusse in die Elbe gelangen würde. Eine solche Reinigungsanlage würde im Sommer zur Quelle einer argen Belästigung der Umgebung werden und das aus ihr dem Elbeflusse zugeführte Wasser würde diesen weit mehr verunreinigen und bedenklicher sein, als wenn man die Abwässer direct im ungereinigten Zustande dem Flusse zuführen würde.

Soll eine erfolgreiche Reinigung von Gerbereiabwässern durchgeführt werden, so kann das nur in der Art geschehen, dass dieselben einer Fällung mit schwefelsaurer Thonerde unterworfen und durch eine Zeit von 6 bis 8 Stunden, die vollkommen hinreicht, um eine Ablagerung des sehr leicht sedimentirenden Niederschlages zu sichern, der Klärung überlassen, und hierauf das geklärte Wasser, eventuell durch eine Filterschicht aus gebrauchter Lohe (von 60 bis 80 cm Höhe) zur Ableitung gebracht wird, so dass das für 1 Tag resultirende Quantum an Abfallwässern längstens bis zum folgenden Tage zum Abflusse kommt.

Jedes längere Aufstauen und Ruhenlassen ist für Gerbereiabwässer unbedingt zu verwerfen und es muss daher auch für den Fall, als man sich damit begnügen wollte, an Stelle einer chemischen Reinigung eine einfache mechanische Filtration solcher Abwässer anzuwenden, wofür gebrauchte Lohe unzweifelhaft das beste Material abgibt, darauf Bedacht genommen werden, dass der Abfluss der filtrirten Wässer nicht verzögert werde."

Der Landes-Sanitätsrath stellte den Antrag, dass der Unternehmung der Auftrag zu ertheilen wäre, die Reinigung der Abfallwässer durch Fällung mit schwefelsaurer Thonerde, nachfolgende 6- bis 8stündige Klärung und Filtration durch eine in der letzten Grube vorzulegende 50 bis 60 cm hohe Filterschicht von gebrauchter Lohe vorzunehmen.

Mineralwasser. Argon wurde in den Gasen der Mineralwässer nachgewiesen von Bamberger (Monat. Chem. 1896, 604), A. Kellas (Chem. N. 72, 295), — Helium von L. Troost (C. r. 121, 798).

Elektricität in Mineralwässern. Nach S. Zinno (Boll. chim. farm. 1896, 6) haben die natürlichen Mineralwässer eine wesentlich grössere Heilwirkung als die künstlichen, weil sie mit negativer Elektricität geladen sind, welche sich aber nach wenigen Stunden verliert.

Bei Herstellung künstlicher Mineralwässer ist nach O. Wentzky (Apothzg. 1896, 953) zu beachten, dass die aus natürlicher Kohlensäure dargestellte flüssige Kohlensäure meist stark lufthaltig ist.

Zur Herstellung von künstlichem Mineralwasser führt J. Schneible (D. R. P. Nr. 85 816) das Wasser mit Kohlensäure unter Druck durch ein Rohr.

Eis und Kälte. Eismaschinen und deren Theile nach M. Wanner (D. R. P. Nr. 86 422), — G. Behrend (D. R. P. Nr. 86 919, 86 920 u. 86 921), — P. Wolff (D. R. P. Nr. 85 245).

Kühlapparate nach Maschinenfabrik Grevenbroich (D. R. P. Nr. 87 295), — F. Reese (D. R. P. Nr. 86 338), — E. Theisen (D. R. P. Nr. 85 822 u. 86 918), — W. J. E. Koch (D. R. P. Nr. 84 481), — Horch & Cp. (D. R. P. Nr. 85 763), — B. Stein (D. R. P. Nr. 87 624), — C. A. Neubecker (D. R. P. Nr. 88 256).

Die calorischen Eigenschaften der Kohlensäure bespricht R. Mollier (Z. Kälte. 1896, *65), — die spec. Wärme der Kohlensäure eingehend H. Lorenz (Z. Kälte. 1896, 1).

Ammoniakeismaschinen sind nach A. Schwedtje (M. Brauer. 1896, 1225) vortheilhafter als Kohlensäuremaschinen.

Ammoniakeismaschinen, bes. die Absonderung des Oels beschreibt C. Schmitz (Z. Kälte. 1896, 61 u. 110).

Druckpumpen für Eismaschinen bespricht H. Lorenz (Z. Kälte. 1896, *161); — desgl. (das. S. 209) die Ermittelung der Grenzwerthe der thermodynamischen Energieumwandelung.

Absorptionskühlmaschine von Osenbrück wird beschrieben (Z. Kälte. 1896, *211).

Luftkühlung bespricht H. Lorenz (Z. Kälte. 1896, *106). Die Spannung des Wasserdampfes ist bei folgenden Temperaturen über Eis und gesättigter Salzlösung (mg Quecksilber):

	Eis	Chlorcalcium	Chlornatrium	Chlormagnesium
— 10°	1,999 mm	0,142	0,206	0,209
— 5°	3,068	0,334	0,457	0,447

Salzlösungen trocknen die Luft also viel stärker aus wie Eisflächen. Es werden dann verschiedene Anlagen beschrieben. — Derselbe (das. S. 181) bespricht die Berechnung des Kältebedarfes für Luftkühlanlagen.

Zur Gewinnung von Kochsalz will K. Hirzel (Z. Kälte. 1896, *141) die Salzsoole auf — 10 bis — 17° abkühlen; es sollen 10 bis 12 Proc. des gesammten Salzgehaltes als Doppelhydrat ausfallen.

Kühlflüssigkeiten für Eismaschinen. Nach J. Brand (Z. Brauw. 1896, 268) genügt der Zusatz von 1 Proc. Soda, die zer-

störende Wirkung der Salzlösung auf Eisen zu beseitigen. Chlorcalciumlösung wird mit 0,5 Proc. Aetznatron versetzt. — K. Daniel und Th. Schmiedel (das. S. 269) empfehlen eine Lösung von 1 k kryst. Soda in 8 *l* Wasser, gemischt mit 10 *l* säurefreiem Rohglycerin von 1,23 bis 1,25 spec. Gew.

Neue Bücher.

M. Biechele: Anleitung zur Erkennung, Prüfung und Werthbestimmung der gebräuchlichsten Chemikalien. (Berlin, Julius Springer.) Pr. geb. 5 M.

G. Bodländer: Lehrbuch der Chemie für Studirende und zum Selbstunterricht. 1. Bd. Anorganische Chemie. (Stuttgart, F. Enke.) Pr. 12 M.

Verf. will besonders die Errungenschaften der physikalischen Chemie nutzbar machen. Für Studirende, welche einen guten Experimental-Vortrag hören, wird das Buch sehr wohl brauchbar sein, für den Selbstunterricht weniger, da es zu wenig Abbildungen enthält.

Classen: Mohr's Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethode. 7. Aufl. (Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn.) Pr. 35 M.

In der vorliegenden Auflage wurden eine Anzahl neuer Methoden aufgenommen, andere wurden gekürzt, einige (Brennstoffe u. dgl.) gestrichen. Das empfehlenswerthe Buch wird wohl auch ferner seinen Platz in den analytischen Laboratorien behaupten.

C. Krauch: Die Prüfung der chemischen Reagentien. 3. Aufl. (Berlin, Julius Springer.) Pr. geb. 9 M.

Diese Auflage des sehr zeitgemässen Buches ist wieder wesentlich verbessert und vergrössert; sie ist für jedes analytische Laboratorium geradezu unentbehrlich, da kein Lehrbuch der analytischen Chemie die so wichtige Prüfung der Reagentien so eingehend behandelt als dieses.

J. Landauer: Die Spectralanalyse. (Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn.) Pr. 4 M.

Vorliegendes Buch ist ein erweiterter Neudruck aus dem Handwörterbuch der Chemie. Die mit vielen Quellenangaben versehene Zusammenstellung kann Jedem empfohlen werden, welcher sich mit Spectralanalyse beschäftigen will.

Lassar-Cohn: Die Chemie im täglichen Leben. (Hamburg, L. Voss.) Pr. 4 M.

Das Buch ist aus Vorträgen entstanden, welche in dem „Verein für bildende Vorträge“ gehalten wurden.

Die Chemie „gemeinverständlich“ vorzutragen, ist gewiss nicht ganz leicht; schwieriger ist es aber, die Vorträge so zu gestalten, dass sie auch beim Lesen ihren Zweck erfüllen. Die meisten Gebildeten sprechen anders, als sie schreiben, gewiss mit Recht; es ist ein zweifelhaftes Lob, wenn man sagt: „er spricht wie ein Buch“.

Gewiss enthalten diese Vorträge viel Anregendes, als Muster „gedruckter Vorträge“ sind sie kaum zu bezeichnen.

F. Löffler, G. Oesten und R. Sendtner: **Wasserversorgung, Wasseruntersuchung und Wasserbeurtheilung.** (Jena, G. Fischer.) Pr. 9 M.

H. Lorenz: Zeitschrift für die gesammte Kälte-Industrie. (München, R. Oldenbourg.) Pr. 16 M.

Der vorliegende 3. Jahrgang dieser Zeitschrift bringt in zahlreichen Originalarbeiten und Referaten so ziemlich alles, was das Jahr 1896 an Neuerungen auf diesem Gebiete gebracht hat.

H. Lorenz: Neuere Kühlmaschinen, ihre Construction, Wirkungsweise und industrielle Verwendung. (München, R. Oldenbourg.) Pr. 5 M.

Durchaus empfehlenswerth.

G. Lunge: Handbuch der Sodaindustrie und ihrer Nebenzweige. 3. Band, 2. Aufl. (Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn.)

Der vorliegende 3. Band dieses vorzüglichen Werkes behandelt die Ammoniaksoda, verschiedene Sodaverfahren, Chlor und Elektrolyse, alles so vollständig, wie dieses bisher noch niemals geschehen ist. Wenn schon die sehr eingehende und sachgemässe Darstellung der heutigen Ammoniaksoda- und Chlor-Industrie in Fachkreisen allgemein freudig begrüsst werden wird, so verdient die vorliegende Bearbeitung der Elektrolyse mit Recht ganz besondere Beachtung, da sie zum ersten Mal eine sachgemässe Bearbeitung bietet.

Den Schluss dieses verdienstvollen Werkes bildet ein Nachtrag zu allen drei Bänden und ein gutes Inhaltsverzeichniss.

Lothar Meyer: Die Atome und ihre Eigenschaften. (Breslau, Maruschke & Behrendt). Pr. 5,60 M.

Die 1. Auflage des grundlegenden Werkes des Verf.: „Die modernen Theorien der Chemie“ erschien im J. 1864. Das vorliegende Heft bildet den 1. Theil der 6. Auflage dieses vortrefflichen Buches, das aufs Neue zeigt, welchen schweren Verlust die wissenschaftliche Chemie durch den am 11. April 1895 plötzlich erfolgten Tod des Verfassers erlitten hat. Möge dieses letzte Werk Meyer's die verdiente weiteste Verbreitung finden.

A. Mitscherlich: Gesammelte Schriften von Eilhard Mitscherlich. Lebensbild, Briefwechsel und Abhandlungen. (Berlin, Mittler & Sohn.) Pr. 15 M.

Ein ganz vorzügliches Werk, welches Jedem, der sich für die Geschichte der Chemie interessirt — und das sollte jeder Chemiker — bestens empfohlen werden kann.

A. Plagemann: Geologisches über Salpeterbildung vom Standpunkte der Gährungschemie. (Hamburg, G. W. Seitz Nachf.)

S. J. v. Romocki: Die rauchschwachen Pulver in ihrer Entwickelung bis zur Gegenwart. (Berlin, Rob. Oppenheim.) Pr. 10 M.

Vorliegender 2. Band der vortrefflichen Geschichte der Explosivstoffe ist geschichtlich werthvoll, ganz besonders aber auch technisch wichtig, weil er eine eingehende Besprechung der rauchlosen Pulver, besonders der Nitrocellulosepulver, bringt, die alle Beachtung und Empfehlung verdient.

E. Schmidt: Anleitung zur qualitativen Analyse. (Halle, Tausch & Grosse.) 4. Aufl. Pr. 2,50 M.

Die kleine Schrift gibt eine ganz vortreffliche Anleitung zur qualitativen Analyse der bekannteren Stoffe; sie kann besonders studirenden Chemikern empfohlen werden.

J. Stoklasa: Studien über die Superphosphate. (Berlin, P. Parey.)

V. Villavecchia, G. Fabris und C. Hannau; Dizionario di Merciologia ad uso del commercio, arti ed industrie. (Genova, A. Donath.)

Dieses Handbuch der technischen Chemie in alphabetischer Anordnung ist durchaus sachgemäss und wird allen italienischen Chemikern gewiss sehr willkommen sein.

Statistik.

Rentabilität der chem. Industrie Deutschlands bespricht Wenzel (Chem. Ind. 1896, 459) nach den Ergebnissen der Actiengesellschaften.

Italien lieferte im Jahre 1894:

Schwefel, roh	13850	t
„ geschmolzen	391931	„
Steinsalz	19467	„
Siedesalz	11326	„
Seesalz	2746	„
Borsäure	402515	„
Gold	349	k
Silber	58626	„

Die chemische Industrie Russlands wird sehr eingehend besprochen von Davidson (Z. angew. 1896, 659).

Jahresbericht des Oberinspectors der chemischen Fabriken Englands[1]). Dem ausführlichen Referat von K. W. Jurisch (Chem. Ind. 1896, 49) seien folgende Angaben entnommen:

Gase in England, Wales und Irland.

Gramm in cbm:	1892	1893	1894
HCl in Kamingasen	0,213	0,206	0,204
Es entgehen der Condensation: Proc. der erzeugten Menge HCl	1,937	1,716	1,736
Freie Säure in den Austrittsgasen der Schwefelsäuresysteme, gerechnet als SO_3	2,938	3,021	2,897
Freie Säure in Kamingasen überhaupt, gerechnet als SO_3	1,758	1,671	1,716
Freie Säure in den Gasen aus Düngerfabriken, gerechnet als SO_3	0,622	0,682	0,854

1) Thirty-first Annual Report on Alkali etc. Works by the Chief Inspector for the year 1894. London 1895. Eyre & Spottiswoode. $5^1/_2$ d.

Gase in Schottland.

Gramm in cbm:	1893	1894
HCl in Kamingasen	0,247	0,211
Es entgehen der Condensation: Proc. der erzeugten Menge HCl	3,32	2,81
Freie Säure in den Austrittsgasen der Schwefelsäurefabriken gerechnet als SO_3	4,005	4,096
Freie Säure in Kamingasen überhaupt, gerechnet als SO_3 .	1,510	1,602
Freie Säure in den Gasen aus Düngerfabriken, gerechnet als SO_3	0,499	0,435

Das Alkali-Gesetz von 1881 schreibt vor, dass nicht mehr als höchstens 5 Proc. der erzeugten Salzsäure uncondensirt entweichen dürfen, und dass 1 cbm der entweichenden Gase beim Austritt in die Atmosphäre höchstens 0,4577 g HCl enthalten (0,2 grains im Cubikfuss). Die Endgase der Schwefelsäuresysteme dürfen nicht mehr als höchstens 9,154 g SO_3 im cbm enthalten (4 grains im Cubikfuss).

Die Sodafabriken litten unter dem Kohlenstreik von 1893, welcher eine Verminderung des inländischen Verbrauchs und damit der Nachfrage nach Alkali veranlasste. Der Leblanc-Process ist dem Ammoniak-Verfahren gegenüber immer noch lebensfähig, weil die Fabrikation von Chlorkalk im Anschluss an das Ammoniak-Verfahren noch nicht in ausgiebigem Maasse glücken will. Aber der Leblanc-Process geht merklich zurück; denn einerseits gewinnt der Ammoniaksodaprocess an Ausdehnung, während andererseits die Nachfrage nach englischer Soda in Folge ausländischer Concurrenz sich überhaupt verringert.

Folgende Tabelle zeigt die Salzmengen, welche in Grossbritannien auf Soda verarbeitet worden sind in englischen Tonnen:

Jahr	Im Leblanc-Process	Im Ammoniak-Process	Im Ganzen
1892	519 593	304 897	824 490
1893	467 562	349 609	817 171
1894	434 298	361 603	795 901

An elektrolytischen Verfahrungsweisen werden drei erwähnt:

1. Castner's Verfahren in der Fabrik der Aluminium Comp. in Oldbury. Castner zersetzt Kochsalzlösung in einem beweglichen System von drei Zellen ohne Diaphragma, indem er Quecksilber als Absperrmittel und zugleich als Kathode benutzt. In den beiden äusseren Abtheilungen befindet sich Salzsoole mit Kohlen-Anoden, in der mittleren Wasser mit Eisenkathode, welche in das Quecksilber eintaucht. Die Scheidewände reichen nicht bis ganz auf den Boden, so dass das Quecksilber sich durch alle drei Abtheilungen ausbreitet und durch schaukelnde Bewegung hin- und herfliesst. Dabei kommt der Natriumamalgam der äusseren Zellen in Berührung mit dem Wasser der mittleren und liefert Aetznatron.

Die Gase werden durch biegsame Röhren, welche der schaukelnden Bewegung folgen, abgeleitet, nämlich: Chlorgas aus den beiden äusseren und Wasserstoffgas aus der mittleren Zelle.

Jeder solcher Zersetzer mit drei Zellen ist 6 Fuss lang, 3 Fuss breit und 6 Zoll tief und enthält 180 Pfund Quecksilber. Man zersetzt darin in 24 Stunden $56^1/_2$ Pfund NaCl.

Eine Gruppe von 14 solcher Zersetzer erzeugte in 91 Tagen aus 33,67 t NaCl: 23,05 t Aetznatron und 20,4 t Chlorgas durch einen Aufwand von 4540 indicirten Pferdestärken. Oder 1 I. Pf. zersetzt täglich 16,6 Pfund NaCl.

Der Hauptvortheil dieses Verfahrens besteht darin, dass kein Hypochlorit gebildet wird. Der Quecksilberverlust wird auf etwa 5 Proc. im Jahr geschätzt.

2. Vautin's Verfahren wurde in der Fabrik von Harrison, Blair & Co. in Kearsley versucht. Vautin zersetzt geschmolzenes NaCl über geschmolzenem Blei, welches als Kathode dient.

3. Das Verfahren von Holland & Richardson, zu dessen Ausführung die Electro-Chemical Comp. in St. Helens eine Fabrik einrichtet. Diese zersetzen Salzlösung nur theilweise unter Benutzung einer eisernen Kathode. Die Salzlösung soll, nachdem sie Aetznatron aufgenommen hat, eingedampft werden, um das unzersetzte NaCl abzuscheiden.

Die Elektrolyse würde nur dann erfolgreich mit den chemischen Processen concurriren können, wenn es gelänge, den elektrischen Strom 8 bis 9mal billiger zu erzeugen, als es mit Hilfe von Dampfkesseln, Dampfmaschinen und Dynamomaschinen möglich ist.

Salpetersäure. Die Nachfrage nach starker Salpetersäure ist in Folge des grossen Bedarfs an Nitrocellulose zur Fabrikation von rauchschwachem Schiesspulver in beständiger Zunahme begriffen. Die führende Stellung in diesem Industriezweige nimmt noch immer Oscar Guttmann in London ein durch seinen Condensationsapparat aus Rohrmann'schen Röhren, welcher starke und nahezu reine Salpetersäure liefert.

Manning Prentice in Stowmarket hat seine Retorte für continuirliche Arbeit weiter entwickelt und in grösseren Dimensionen in Gebrauch genommen. Eine derselben zersetzt wöchentlich 14 t Chilisalpeter.

Der Lunge-Rohrmann'sche Plattenthurm hat sich zur Absorption der letzten Spuren nitroser Verbindungen bewährt.

Chlor und Chlorkalk. Der Weldon-Process behauptet noch immer den grössten Antheil an der Gesammtproduction. Bei weitem die grösste Menge des erzeugten Chlors wird zur Fabrikation von Chlorkalk benutzt, eine kleinere zur Fabrikation von Kaliumchlorat und anderen Chloraten.

Der Hurter-Deacon-Process ist in drei grossen Fabriken zu Widnes in Betrieb, in drei anderen Fabriken ebendort wurde 1894 mit dem Bau der Einrichtungen dafür begonnen. Zwei von diesen letzteren Fabriken waren Ende 1894 nahezu betriebsbereit. Das erzeugte Chlorgas wird zur Fabrikation von Chlorkalk und von Kaliumchlorat verwendet.

Der Weldon-Pechiney-Process ist nur in einer Fabrik im südlichen Mittel-England in Betrieb.

Der Solvay-Mond-Process der Zersetzung von Salmiakdämpfen scheint wegen der dabei eintretenden Zerstörung von Salmiak und sonstiger Ammoniakverluste zu kostspielig zu sein, um mit den anderen Processen technisch concurriren zu können.

Die elektrolytischen Verfahrungsweisen sind bereits unter „Alkali" angeführt worden.

Der Process von Donald (Königswasser) wird in einer schottischen Fabrik probirt.

Der Process von de Wilde & Reychler ist von der United Alkali Comp. aufgenommen worden. Die Versuche damit finden in einer Fabrik zu Widnes statt.

Kaliumchlorat wird in 9 Fabriken in Widnes, St. Helens und Liverpool dargestellt.

Ueber die Production von Ammoniumsulfat in Grossbritannien theilt A. E. Fletcher folgende Tabelle mit:

Englische Tonnen Ammoniumsulfat aus:	1892	1893	1894
Gasanstalten	110748	112179	113634
Eisenhütten	11000	8833	10075
Bituminösem Schiefer	23105	28485	32891
Kokereien und Carbonisirungsanstalten	4973	3265	3448
Im Ganzen	149826	152762	160048

Die beste Methode, die Abgase der Ammoniumsulfatfabrikation zu behandeln, besteht offenbar darin, dieselben zu verbrennen und mit Wasserdampf gemischt in eine Schwefelsäurekammer zu senden.

Hat man sehr grosse Mengen Gas zu bewältigen, die viel H_2S enthalten, so wendet man am zweckmässigsten den Claus-Ofen an, in welchem etwas mehr als ein Drittel des vorhandenen Schwefelwasserstoffs zu schwefliger Säure verbrannt wird. Letztere setzt sich in grossen Kühlkammern mit dem übrigen H_2S zu Schwefel und Wasser um. Diese Kühlkammern, in welchen der Schwefel sich absetzt, sollten aus Blei construirt sein, wie eine Schwefelsäurekammer. Man kann sie inwendig mit Ziegeln auskleiden. Die eiserne Verbindungsröhre zwischen Ofen und Kühlkammer muss lang genug sein, damit die Gase nicht zu heiss in die Bleikammer eintreten.

Handelt es sich um geringere Mengen H_2S, so können dieselben durch Eisenoxydreiniger beseitigt werden. Dies sind meistens gemauerte und cementirte Thürme, welche mit Stücken von abgeröstetem Schwefelkies gefüllt sind. Hat man die Einrichtung getroffen, um während der Arbeit oder während Unterbrechungen Luft durch diese Reiniger zu schicken, so kann man das Eisenoxyd wirksam erhalten, bis es völlig mit Schwefel überladen ist.

Die Kosten dieser Art Reinigung (für Auspacken und Beschicken mit neuen Abbränden) belaufen sich auf 1 bis 3 Mk. für die Tonne Ammoniumsulfat.

Wenn nur ganz kleine Mengen H_2S zu beseitigen sind, so kann man dieselben unter den Rost irgend einer Feuerung, z. B. eines Dampfkessels, schicken, und die entstehende schweflige Säure in die Luft gehen lassen. Die Acidität der Kamingase darf in solchem Falle aber den Betrag von 1,144 g SO_3 im cbm (0,5 grain im Cubikfuss) nicht überschreiten.

Sodarückstände und Schwefelregeneration. Die Klagen über die alten Rückstandhaufen verstummen allmählich. Nur nach Regenwetter machen sich noch in Widnes, St. Helens, Newcastle und Glasgow die gelben Sickerlaugen unangenehm bemerkbar. In Widnes, St. Helens, Oldbury und Newcastle wird jetzt überhaupt gar kein frischer Sodarückstand mehr abgelagert. In den drei erstgenannten Orten wird derselbe vollständig nach dem Chance-Claus-Process verarbeitet, in Newcastle wird der Rest, welcher dieser Behandlung entgeht, in die See versenkt.

In Newcastle sind 2 Einrichtungen für den Chance-Claus-Process vorhanden, welche 1894 zusammen 10196 t Schwefel lieferten, gegen 10700 t im Vorjahre.

In St. Helens stehen ebenfalls 2 solcher Anlagen in Betrieb, in Widnes sogar 7, welche aber aus Mangel an Sodarückständen nicht voll beschäftigt werden konnten. Rechnet man die Mutteranlage von Chance Brothers in Oldbury dazu, so sind im Ganzen 12 Anlagen für den Chance-Claus-Process vorhanden. Dieselben könnten zusammen rund 60000 t Schwefel im Jahre liefern.

Uebersicht der Ein- und Ausfuhr folgt am Schluss.

V. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie; organisch.

Alkoholpräparate.

Aethylschwefelsäure aus äthylenhaltigen Gasen z. B. Leuchtgas oder Koksofengas will P. Fritsche (D. R. P. Nr. 89598) mit Schwefelsäure gewinnen. Die von Theer, Ammoniak, Benzol und Schwefelwasserstoff befreiten Gase müssen getrocknet werden, indem man das Gas mit 70 bis 80° warmer verdünnter Schwefelsäure von weniger als 80 Proc. Säurehydratgehalt behandelt. Hierdurch werden gleichzeitig auch die etwa vorhandenen Homologen des Aethylens, das Propylen, Butylen u. dgl., welche schon beim Zusammentreffen mit kalter verdünnter Schwefelsäure die entsprechenden Estersäuren liefern, vor dem Aethylen aus dem Gase entfernt. Nachdem auf diese Weise möglichst vollständig alle Kohlenwasserstoffe und sonstigen Gasbestandtheile entfernt sind, welche die Absorptionsfähigkeit der Schwefelsäure für Aethylen und die Reinheit der Aethylschwefelsäure beeinträchtigen können, wird das Gas auf 110 bis 120° erhitzt, indem man es durch Wärmekammern streichen lässt. Von hier gelangt es in die Absorptionsapparate, welche mit heisser concentrirter Schwefelsäure berieselt werden und mit Heizvorrichtungen versehen sind, welche die Temperatur auf 110 bis 120° zu erhalten gestatten. Es eignen sich hierzu am besten den Scrubbern ähnliche, mit säurebeständigen Steinen ausgesetzte Apparate, welche der Säure eine möglichst grosse Oberfläche bieten und damit eine innige Berührung zwischen Gas und Säure bewirken. Man verwendet 4 bis 5 hinter einander geschaltete derartige Apparate und lässt die frische Säure beständig am Ausgang des letzten Apparates eintreten, wo das Gas die Batterie verlässt. Die am Boden des letzten Apparates sich ansammelnde Säure wird durch eine Säurepumpe nach dem vorletzten Apparate befördert, wo sie wiederum dem Gase entgegenströmt. Das Gleiche findet bei den anderen Apparaten statt, so dass sich am Boden des ersten Apparates, wo das Gas eintritt, die Aethylschwefelsäure mit dem höchsten Procentgehalte ansammelt und von hier zur weiteren Verarbeitung entnommen werden kann. Es gelingt auf diese Weise, leicht eine Aethyl-

schwefelsäure von 50 bis 60 Proc. zu erhalten. Die gewonnene Aethylschwefelsäure kann man nach Belieben auf Alkohol oder Aether oder auch auf Ester organischer Säuren verarbeiten, indem man sie mit Wasser oder den Salzen organischer Säuren erhitzt.

Alkoholfreien Aether gewinnt derselbe (D.R.P. Nr. 88 051) durch Hindurchleiten der alkoholhaltigen Aetherdämpfe durch Aethylschwefelsäure oder durch Schwefelsäure oder durch ein Gemisch beider. 4 Gefässe (Kochkolben, Destillirblasen) A, B, C und D werden mit einander verbunden, dass die in einem vorangehenden Gefässe entwickelten Dämpfe nur durch ein bis nahe an den Boden des folgenden reichendes Rohr entweichen können; aus D gelangen die Dämpfe in einen gut wirkenden Kühler. Jedes der 4 Gefässe wird mit einer gleichen Menge Aethylschwefelsäure oder des zu verarbeitenden Gemisches von Aethylschwefelsäure und Schwefelsäure beschickt. Durch Wasserzusatz verdünnt man den Inhalt von A, B und C nun derart, dass der Wassergehalt in A etwa 35 Proc., in B etwa 22 Proc., in C etwa 10 Proc. beträgt, während die Säure in D unverdünnt bleibt. Man leitet die Destillation ein, indem man zunächst den Inhalt von A stark erhitzt, während gleichzeitig die Flüssigkeit in B nur wenig erwärmt wird. Die nach kurzer Zeit aus A entweichenden, aus Alkohol-, Aether- und Wasserdampf bestehenden Dämpfe lösen sich zunächst in der Flüssigkeit in B auf, nach kurzer Zeit beginnt aber hier ebenfalls das Sieden. Auch den Inhalt von C und D hat man inzwischen mässig erhitzt, so dass die aus B entweichenden, schon reichlich Aether enthaltenden Dämpfe alsbald auch in C das Sieden veranlassen und die Dämpfe nach D übertreten. Ist die angewendete Aethylschwefelsäure hochprocentig, enthält sie wenig freie Schwefelsäure, so werden die aus C entweichenden Aetherdämpfe gleich anfangs unverändert durch die Säure in D hindurchgehen, die mit den Aetherdämpfen noch übergehenden Alkoholdämpfe aber wirken auf die Aetherschwefelsäure ein und werden ebenfalls in Aether verwandelt, so dass die in den Kühler gelangenden Dämpfe nur Aether und Wasserdampf enthalten. Ist die verwendete Aethylschwefelsäure dagegen reich an freier Schwefelsäure, so lösen sich die anfänglich aus C nach D übertretenden Aether- und Alkoholdämpfe in der freien Säure unter Bildung von Aethylschwefelsäure, bis der Gleichgewichtszustand hergestellt ist, bei welchem Aether unverändert durch die Mischung geht, während die letzten Mengen Alkohol noch vollends in Aether verwandelt werden. Die Aetherdämpfe werden mit den Wasserdämpfen im Kühler verdichtet und in geeigneten Gefässen aufgefangen. Wird die Destillation richtig geleitet, so darf sich der Inhalt in D nicht vermehren, während in B eine reichliche, in C eine schwächere Zunahme bemerklich sein muss. Ist die Säure in A ausgekocht und so weit concentrirt, dass die Destillation in B ohne äussere Wärmezuführung nicht mehr vor sich geht, so unterbricht man die Operation, entfernt die Säure aus A, bringt den Inhalt von B nach A, von C nach B, von D nach C und füllt in D eine neue Menge unverdünnter Säure ein. Nachdem der Inhalt von A, B und C

wieder auf die angegebene Verdünnung gebracht ist, kann die Destillation von Neuem beginnen und liefert wieder eine entsprechende Menge Aether. Dieselbe Operation kann dann beliebig oft mit der gleichen Wirkung wiederholt werden; immer wird die aus A entleerte Säure völlig ausgekocht sein, während man aus D alkoholfreien Aether erhält. — Das Verfahren ist auch anwendbar auf die übliche Darstellungsweise des Aethers aus Alkohol und Schwefelsäure, da hierbei ebenfalls nicht reiner Aether, sondern ein Gemisch von Alkohol- und Aetherdämpfen die mit Schwefelsäure gefüllte Destillationsblase verlässt, in welche der Alkohol continuirlich einläuft. Man hat nur nöthig, eine kleinere Blase zwischen Destillationsblase und Kühler einzuschalten, welche mit einer geringen Menge Aethylschwefelsäure oder nur Schwefelsäure beschickt wird. Hier werden beim Durchgang durch die Säure die mit übergehenden Alkoholdämpfe völlig in Aether umgewandelt, während Aether- und Wasserdämpfe unverändert hindurchgehen.

Zur Bestimmung des Aethylalkohols in stark verdünnten Lösungen mischt Nicloux (Ann. appl. 1896, 445) die Probe mit Chromsäurelösung von bekannter Concentration und vergleicht die eintretende grüne Färbung mit bekannten Gemischen.

Zur Gewinnung von Aceton aus Acetonölen werden nach R. Jürgensen und A. Bauschlicher (D. R. P. Nr. 83 439) diese Nebenproducte mittels eines durch Dampf oder comprimirte Luft betriebenen Injectors, z. B. mit dem Körting'schen Streudüsengebläse, in mit Salzsäure versetztem Wasser zerstäubt, welches sich in dem Kessel eines Destillir- und Rectificirapparates befindet. Es wird dadurch eine ungemein feine Vertheilung der Oelmolecüle im Wasser und eine innige Einwirkung der wässerigen Salzsäure auf die Oele bewirkt. Während des Einblasens ist der Abgang zur Condensation gesperrt; wenn der entstehende Druck ein Maximum erreicht hat, hört man mit dem Einblasen auf und überlässt das Gemisch einige Stunden der Ruhe unter dem vorhandenen Druck. Alsdann öffnet man vorsichtig den Abgang in die Condensation und destillirt das Gemisch im Rectificirapparat ab. Das gewonnene Destillat besteht aus vollkommen in Wasser löslichem Aceton, während der Rückstand in der Blase aus chlorirten höheren Ketonen besteht. — Man kann auch die Acetonöle mit schwach salzsaurem Wasser gemischt im Autoclaven durch einige Stunden bei 60° einem mässigen Drucke aussetzen und dann rectificiren. (Vgl. J. 1895, 543.)

Acetonbestimmung in Denaturirungs-Holzgeist und in Rohaceton. M. Klar (Chem. Ind. 1896, 73) hält das Verfahren nach Krämer, welches von der Steuerbehörde vorgeschrieben ist (J. 1888, 1057) nicht für gut, weil die Jodmenge zur vollständigen Umsetzung des zugeführten Acetons, in Folge des durch die zu starke Concentration der Jodlösung eintretenden Nebenprocesses: $3\,NaOJ = NaJO_3 + 2\,NaJ$, nicht ausreicht und weil durch die wechselnde Beschaffenheit des vorgeschriebenen Handelsäthers 0,722 Factoren in die Analyse gebracht werden, die die Gleichmässigkeit und Einheitlichkeit

der Resultate mehr oder weniger beeinflussen. Die Krämer'sche Methode liefert dagegen richtige und einheitliche Resultate, wenn unter Innehaltung der sonstigen Reagentienmengen die Menge des der Reaction zugeführten Acetons wesentlich verringert wird, daher der Holzgeist nicht in der bisherigen zehnfachen, sondern mindestens in dreissigfacher Verdünnung zur Verwendung kommt. Für die Praxis würde sich eine vierzigfache Verdünnung, erhalten aus 5 cc Holzgeist + 195 cc Wasser, am besten eignen; ferner wenn der Jodzusatz langsam (in 3 bis 4 Minuten) und tropfenweise unter fortwährendem Schütteln vorgenommen, und die Ausschüttelung mit einem den Ansprüchen der Ph. G. III genügenden Aether vom spec. Gew. 0,720 bei 15° ausgeführt wird. Nur in einem nicht zu lange im Gebrauch stehenden Exsiccator ist in 2 Stunden das Trocknen beendet; es empfiehlt sich daher neben das zu trocknende Jodoform stets ein Schälchen mit frischer H_2SO_4 zu setzen. Bei Berechnung der Analysenresultate muss der jedesmaligen Höhe der Gesammtätherschicht und dem spec. Gew. des Holzgeistes Rechnung getragen werden. Zur Ausführung der Acetonbestimmung nach Messinger sind folgende Normallösungen nöthig: Normalnatronlauge, Normalschwefelsäure oder Salzsäure, $^1/_5$-Normaljodlösung, $^1/_{10}$-Normalthiosulfatlösung, vollständig klare Stärkelösung. In einem langhalsigen Kolben mit eingeriebenem Glasstopfen gibt man 1 cc des im Verhältniss 1:10 verdünnten Holzgeistes, setzt genau 20 cc Normalnatronlauge zu, schüttelt gut durch und notirt den Stand der Jodlösung und der Thiosulfatlösung in der Bürette. Durch schüttelnde Bewegungen setzt man den Kolbeninhalt in lebhafte Rotation und lässt dabei etwa 20 cc $^1/_5$-Normaljodlösung langsam und tropfenweise innerhalb 3 bis 4 Minuten einfliessen, schüttelt nochmals kräftig durch, spült den Kolbenhals mit Wasser nach, lässt nun genau 20 cc Normalschwefelsäure zufliessen, spült schnell abermals nach, setzt den Stopfen auf, und stellt zur vollständigen Zersetzung der Jodsalze 1 bis 2 Minuten bei Seite. Dann lässt man bis zur vollständigen Entfärbung $^1/_{10}$-Natriumthiosulfat zufliessen, setzt Stärkelösung zu, und titrirt mit $^1/_5$-Normaljodlösung bis zur Blaufärbung. — Nun liest man den jetzigen Stand der beiden Lösungen ab, und erhält in der Differenz dieses und des anfänglich notirten Standes die der Reaction zugeführten cc beiden Lösungen. Dividirt man die verbrauchten cc $^1/_{10}$-Normalthiosulfatlösung mit 2 und subtrahirt diese Zahl von den ins Gesammt zugesetzten cc $^1/_5$-Normaljodlösung, so gibt die Differenz diejenige Jodmenge an, die zur Ueberführung des vorhandenen Aceton in Jodoform nöthig war. Multiplicirt man diese für 1 cc des 1:10 verdünnten Holzgeistes gefundenen cc Jodlösung mit der Constanten „1,9333“ und dividirt durch das spec. Gew. der angewandten Probe, so erhält man direct die in 100 g Holzgeist gefundenen g Aceton, also die Procente Aceton.

Acetonbestimmung. G. Krämer (Chem. Ind. 1896, 79) zeigt, dass bei sorgfältigen Arbeiten beide Verfahren gleich genau sind.

Prüfung des zur Denaturirung von Spiritus bestimmten Holzgeistes. Nach Bundesrathsbeschluss vom 2. Juli ist die Anleitung zur Prüfung des zur Branntweindenaturirung bestimmten Holzgeistes (J. 1888, 1057) dahin abgeändert worden, dass Nr. I 6 der Anleitung folgende Fassung gegeben ist:

„6. Aufnahmefähigkeit für Brom. 100 cc einer Lösung von Kaliumbromat und Kaliumbromid, welche nach der unten folgenden Anweisung hergestellt ist, werden mit 20 cc einer in der gleichfalls unten angegebenen Weise verdünnten Schwefelsäure versetzt. Zu diesem Gemisch, das eine Lösung von 0,703 g Brom darstellt, wird aus einer in 0,1 cc getheilten Bürette mit einer genügend (im Lichten etwa 2 mm) weiten Ausflussspitze tropfenweise unter fortwährendem Umrühren so lange Holzgeist hinzugesetzt, bis dauernde Entfärbung eintritt; das Tropfen soll so geregelt werden, dass in einer Minute annähernd 10 cc Holzgeist ausfliessen. Zur Entfärbung sollen nicht mehr als 30 cc und nicht weniger als 20 cc Holzgeist erforderlich sein.

Die Prüfungen der Aufnahmefähigkeit für Brom sind stets bei vollem Tageslicht auszuführen; die Temperatur der Flüssigkeiten soll 20° nicht übersteigen."

Der Finanzminister hat die Directivbehörden unter dem 18. v. M. aufgefordert, die ihnen unterstehenden Hauptämter mit entsprechender Anweisung zu versehen und obigen Bundesrathsbeschluss in geeigneter Weise zur Kenntniss der betheiligten Gewerbetreibenden bringen zu lassen.

Organische Säuren.

Formiate erhält man nach M. Goldschmidt (D. R. P. Nr. 86419) durch Behandlung von Alkalien mit Kohlenoxyd unter Druck. Versuche ergaben, dass die Umsetzung schon bei einem Ueberdruck von 1 Atm. ganz gut von statten geht. Bei etwa 6 bis 7 Atm. Druck ist die Absorption des Kohlenoxyds durch Natronhydrat schon bei 150 bis 170° eine vollkommene und vollzieht sich bequem in etwa 6 Stunden. Die sich ergebende Reactionsmasse zeigt einen Gehalt an ameisensaurem Natron, welcher gleich der theoretisch erwarteten Menge ist, so dass die Reactionsmasse kaum alkalisch reagirt und die schwach alkalische Reaction nicht etwa von freiem Aetznatron, sondern von der im angewendeten Natronhydrat vorhandenen Soda, vielleicht auch von durch eine Spur Kohlensäure in dem (verarbeiteten) Kohlenoxyd gebildeter Soda herrührt. Durch Erhöhung des Druckes kann die Reactionsdauer noch abgekürzt und die Temperatur erniedrigt werden. — Bei dem vorliegenden Verfahren ist es von Vortheil, die Base in möglichst fein vertheilter Form anzuwenden, damit das Kohlenoxydgas überall leichten Zutritt hat. Handelt es sich um die Herstellung von Natriumformiat, so kann man fein gepulvertes Natronhydrat mit Hilfe von Kalk oder durch irgend ein anderes Mittel, z. B. Kohle, zur feinen Vertheilung bringen. Für die Herstellung des Natronkalkes bedarf es keiner besonderen Methode; es genügt sogar ein Mischen von gepulvertem Natronhydrat und gelöschtem Kalk, so dass auch die Schwierigkeit der Herstellung eines richtigen Natronkalks vermieden wird.

Das Trocknen, Rösten und Zersetzen des holzessigsauren Kalkes will J. Black (D. R. P. Nr. 86813) dadurch er-

leichtern, dass der Krystallbrei durch Befreiung von der Mutterlauge in eine formbare Masse gebracht und zu gleichmässigen Stücken geformt wird. Letztere lassen sich sehr leicht trocknen bezw. rösten und ermöglichen namentlich, diese Vornahmen mittels eines heissen Luftstromes von einer 200° nicht übersteigenden Temperatur durchzuführen, wodurch die durch das Rösten bezweckte Oxydation der Verunreinigungen verbessert wird. Man erhält ein durch seine Staubfreiheit und Gleichmässigkeit die Wärme gut und ebenmässig leitendes Product, wodurch die bisher mit der Destillation verknüpften Verluste, die bei der Fabrikation von Aceton z. B. bis zu 25 Proc. betragen, sowie auch die Abnutzung der Blasen in Fortfall gebracht bezw. bedeutend vermindert werden.

Zur Bestimmung des Säuregehaltes der Holzdestillationsproducte muss man nach Scheurer-Kestner (C. r. 122, 619) die Probe vor der Titration mit Phosphorsäure destilliren, um die Ester zu zersetzen und die Phenole zurückzuhalten.

Zum Nachweis von Alkoholessig im Weinessig gibt es nach H. Quantin (Mon. sc. 1896, 171) noch kein brauchbares Verfahren.

Die Fabrikation von Weinsäure beschreibt V. Hölbling (M. Gew. 1896, 133 u. 167). Das Verfahren von Naquet (J. 1892, 443) ist unbrauchbar. Als Rohstoffe für die Weinsäurefabrikation kommen nur Weinstein und Weinhefe in Frage. Feuchte gepresste Weinhefe hat nur 1 bis 8 Proc. Weinsäure; sie wird nur in Weingegenden verwendet. Im Grossbetrieb wird erst weinsaurer Kalk und aus diesem die Weinsäure hergestellt. Zu diesem Zweck wird der Rohweinstein in grossen Bottichen, die mit Rührwerken aus verbleitem Eisen oder auch aus Holz versehen sind, mit Wasser aufgeschlämmt und unter Zusatz von etwas Salzsäure aufgekocht, wodurch derselbe zum Theil in Lösung geht. Auf 500 k Rohweinstein werden am besten etwa 4 bis 5 cbm Wasser und 110 bis 120 k rohe Salzsäure von 20 bis 22° Bé. verwendet. Zur kochenden Mischung wird nun Kalkmilch zufliessen gelassen, bis eine der Flüssigkeit entnommene Probe mit aufgeschlämmter Kreide nur mehr ein schwaches Aufbrausen zeigt. Die Flüssigkeit enthält jetzt als Niederschlag weinsauren Kalk und in Lösung neutrales weinsaures Kali nebst einer geringen Menge von saurem weinsauren Kali und endlich eine der zugesetzten Salzsäure entsprechende Menge Chlorkalium. Um das vorhandene neutrale weinsaure Kali auch in weinsauren Kalk zu verwandeln, gibt es verschiedene Wege, zwischen denen jede Fabrik, unter Berücksichtigung der für sie günstigsten Materialien, zu wählen hat. Entweder man setzt der Flüssigkeit eine zur Umsetzung hinreichende Menge Gyps zu und kocht $1^1/_2$ bis 2 Stunden, wobei eine quantitative Umsetzung in schwefelsaures Kali und weinsauren Kalk stattfindet; oder man versetzt mit Chlorcalciumlösung zwecks Bildung von Chlorkalium und weinsaurem Kalk. In beiden Fällen nimmt man einen nicht zu grossen Ueberschuss des Fällungsmittels, dessen Menge man aus dem Gehalt des Rohwein-

steins an Weinsäure leicht berechnen kann. Nun ist in der Flüssigkeit noch die geringe Menge sauren weinsauren Kalis, welche beim Behandeln mit Aetzkalk absichtlich darin gelassen wurde, umzusetzen; dies geschieht mit aufgeschlämmter Kreide oder, falls bei einer anderen Fabrikation reiner, gefällter, kohlensaurer Kalk als Abfallsproduct gewonnen wird, damit. Ein Zusatz von Aetzkalk bis zur neutralen Reaction oder gar im Ueberschuss, würde die in jedem Rohstoff enthaltenen, für die Weinsäurefabrikation ausserordentlich schädlichen Eisen- und Thonerdesalze in grösserer Menge mitfällen, was sorgfältig vermieden werden muss. Man setzt nur so viel kohlensauren Kalk zu, dass die Lösung noch deutlich sauer bleibt. Nun prüft man vorsichtshalber noch eine filtrirte Probe mit einer Lösung eines neutralen weinsauren Salzes (z. B. weinsaurem Natron), ob genügend Gyps, bez. Chlorcalcium angewendet wurde. Ist eine Fabrik in der Lage, Salzsäure, sowie Aetzkalk und kohlensauren Kalk zu entsprechend billigerem Preise zu erhalten als Chlorcalcium, dann ist es zweckmässig, den Rohweinstein in einem Ueberschuss von Salzsäure unter Erwärmen zu lösen und die Lösung dann mit Aetzkalk und kohlensaurem Kalk in der beschriebenen Weise zu neutralisiren, wonach der Zusatz von Chlorcalcium selbstverständlich fortfällt. Der zur Fällung verwendete Aetzkalk, sowie der kohlensaure Kalk sollen nicht über 0,3 Proc. $Fe_2O_3 + Al_2O_3$, ebenso Magnesia nur in sehr geringer Menge enthalten, da Eisen und Thonerde in der weiteren Fabrikation sehr schädlich wirken und durch Anwesenheit grösserer Mengen von Magnesia Verluste entstehen, da die weinsaure Magnesia nicht unbeträchtlich löslich ist und bei der Zersetzung des weinsauren Kalkes mit Schwefelsäure mit in die Weinsäurelaugen geht. — Der ausgefällte weinsaure Kalk wird über Nacht mit der Flüssigkeit zusammen im Bottich gelassen, damit sich die Lauge abkühlt, da derselbe in der Hitze nicht unbeträchtlich löslich ist. Es ist dabei nöthig, das Rührwerk in Gang zu erhalten, da sich sonst der krystallinisch körnige, specifisch schwere weinsaure Kalk als dichte Masse zu Boden setzt und die Rührflügel so fest hält, dass sie beim Einrücken der Transmission leicht brechen. Ist die Flüssigkeit auf etwa 40° abgekühlt (ein längeres Rühren behufs weiterer Abkühlung ist meist aus fabrikatorischen Gründen nicht durchführbar), so wird auf ein grosses Saugfilter beliebiger Construction abgelassen und daselbst filtrirt. Der zurückbleibende weinsaure Kalk wird am Filter festgestampft und dann mit Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat 0,3 bis 0° Bé. zeigt. Die ablaufende, dunkelbraun gefärbte Lauge wurde früher von einigen Fabriken behufs Gewinnung des Chlorkaliums, bez. schwefelsauren Kalis eingedampft, was sich aber als nicht rationell erwies, da die Verdampf- und Reinigungskosten zu grosse waren. Jetzt werden die Ablaugen verloren gegeben und meist in benachbarte Flüsse geleitet; zu beachten ist aber, dass sie sehr zur Schaumbildung neigen und, bei nicht entsprechend vorsichtiger Ableitung, die Oberfläche der betreffenden Flussläufe oft in weitem Umkreise mit Schaum bedecken, was leicht zu Beanstandungen seitens der Behörden führen kann. — Die

Weinhefe besteht zum grossen Theile aus schleimartigen und Eiweissstoffen, die bei der Filtration sofort die Poren der Filtertücher derart verstopfen, dass selbst unter Anwendung eines sehr bedeutenden Druckes (4 bis 5 Atm.) keine Flüssigkeit mehr durchläuft. Alle Versuche, Nutschfilter oder Filterpressen anzuwenden, blieben daher erfolglos und das Augenmerk aller Weinsäurefabrikanten musste zunächst darauf gerichtet sein, ein Verfahren zu finden, durch welches die schleimigen Bestandtheile der Weinhefe in eine leicht filtrirbare Form übergeführt werden. Dies gelang zuerst vor ungefähr 30 Jahren F. Dietrich u. G. Schnitzer. Dieselben kochten die Weinhefe durch etwa 6 Stunden unter einem Druck von 4 bis 5 Atm., wodurch dieselbe eine sehr wesentliche Veränderung erlitt. Die bei gewöhnlicher Kochtemperatur grau oder roth gefärbte, schleimige Hefemasse wird nach genügend langem Kochen unter Druck tief rothbraun und die Schleim- und Eiweissstoffe coaguliren, so dass das erhaltene Product, mit Salzsäure versetzt, sich zur Filtration eignet. Die feuchte Weinhefe wird ausschliesslich nach diesem Verfahren filtrirbar gemacht, während für trockene Weinhefe auch noch verschiedene andere Methoden theils versucht wurden, theils in Anwendung sind. Zur Verarbeitung feuchter Weinhefe lässt man die aus den Destillationsapparaten kommende Maische durch ein Sieb direct in den Kocher laufen und dort während der angegebenen Zeit unter einem Druck von 4 bis 5 Atm. kochen. Die trockene Weinhefe wird zunächst auf einer Excelsiormühle (Desintegratoren sind für gewisse, sehr harte Hefesorten nicht verwendbar, da das Mahlgut in Folge der starken Erhitzung leicht zusammenbackt und den Gang der Maschine hemmt), gemahlen und dann nach Dietrich und Schnitzer in einem Bottich mit Rührwerk mit Wasser angerührt und einige Zeit mit Dampf gekocht, bis die in den einzelnen Hefekörnern enthaltene Luft (unter deren Einfluss sich beim Einschütten der Hefe die letztere in Klumpen zusammenballt) vollständig ausgetrieben ist. Das ist nach etwa $1^1/_2$ Stunden der Fall, und dann kann die aufgemaischte Hefe sofort in den Hochdruckkocher abgelassen werden. Manche Fabriken kochen 5 bis 6 Stunden im offenen Bottich, ehe sie die Druckbehandlung vornehmen; es erscheint dies aber vollkommen überflüssig. — Dietrich's und Schnitzer's Hochdruckkocher ist ein schmiedeiserner, cylindrischer Kessel mit aufgeschraubtem oder angenietetem Deckel, dessen Fassungsraum je nach der Menge der zu verarbeitenden Weinhefe verschieden ist. Ein mittlerer, häufig gewählter Fassungsraum ist der von ungefähr 6 cbm, welcher zur Kochung von etwa 1500 k Weinhefe ausreicht. Die gewöhnlichen Abmessungen sind: 4 m Länge und etwa 1,4 m Durchmesser. Im Deckel ist ein Mannloch angebracht, ferner eine Füllöffnung mit Bügelverschluss, ein am Boden kreisförmig gebogenes kupfernes Dampfrohr mit kleinen Oeffnungen an der Oberseite des Bogens, so dass durch den ausströmenden Dampf ein gleichmässiges Mischen der Flüssigkeit erzielt wird; ferner ein Druckrohr aus Kupfer, von etwa 8 mm Durchmesser, durch welches die Hefe nach vollendeter Kochung aus dem Kocher gedrückt wird. Dieses muss so weit gewählt werden, da es sich

sonst leicht mit Hefemassen und auskrystallisirendem Weinstein verstopft. Schliesslich befindet sich am Deckel noch ein Rohrstutzen, an welchem das Abblaserohr, ein Sicherheitsventil, Manometer und zweckmässig auch eine Luftdruckleitung angeordnet sind; letztere deshalb, damit man, wenn das Dampfrohr verstopft sein sollte, den Kocher trotzdem entleeren kann. Als Material für die in den Kocher hineinragenden Rohre dient Kupfer, da eiserne Rohre zu stark angegriffen werden. Auch die Wandungen des Kochers corrodiren verhältnissmässig stark, so dass eine genaue Ueberwachung und häufige Untersuchung der Apparate erforderlich ist, um Explosionen zu vermeiden. Derartige Apparate sollen mindestens jedes halbe Jahr einer Druckprobe ($1^1/_2$fachen Ueberdruck über den Maximaldruck) und jeden Monat einmal einer genauen inneren Untersuchung unterzogen werden, wobei besonders die Nietstellen zu beachten sind. Die zahlreichen Explosionen von Weinsäurekochern, welche seit dem Bestehen dieses Verfahrens vorgekommen sind und wiederholt mit dem Verluste von Menschenleben verknüpft waren, beweisen, welche peinliche Aufmerksamkeit der Betriebsleiter einer etwaigen Corrosion des Kochers zu schenken hat. Diese Gefahr, im Vereine mit der verhältnissmässig grossen Menge Eisen, welche in die Weinsäurelaugen aufgenommen wird und sich bei der späteren Fabrikation störend bemerkbar macht, legte den Gedanken nahe, den Kocher aus einem Material zu construiren oder ihn mit einem Material auszukleiden, welches den Angriffen der heissen Weinsteinlaugen einen grösseren Widerstand entgegensetzt als das Schmiedeisen. Darüber angestellte Versuche zeigten, dass sich Kupfer noch am besten dazu eignen würde, aber der hohe Preis des Metalles im Vereine mit der Thatsache, dass es doch nicht absolut widerstandsfähig ist, haben bisher nicht dazu geführt, Kocher aus Kupfer zu verwenden. Dann wurde auch versucht, die Kocher innen mit Blei auszukleiden, ähnlich wie dies bei Sulfitcellulosekochern geschieht. Es zeigte sich aber, dass das Blei sehr stark angegriffen wird. Es entwickelt sich nämlich beim Kochen unter Druck aus den Eiweissverbindungen der Weinhefe Schwefelwasserstoff, der das Blei oberflächlich in Schwefelblei verwandelt, aber nicht in eine festhaftende Schicht, welche das Blei gegen weitere Angriffe schützen könnte, sondern in eine lockere, schwammige Masse, welche sich leicht abspült und dem Schwefelwasserstoff neue Angriffspunkte darbietet. Das sicherste Mittel, um den Kocher gegen den Angriff der Lauge zu schützen, ist die Ausmauerung desselben mit Falzsteinen und Cement. Ein derartiger, sorgfältig ausgemauerter Kocher zeigte nach dreijährigem ununterbrochenem Betriebe auch nicht die geringsten Undichtheiten oder Risse im Mauerwerk, und letzteres war noch so fest wie am ersten Tage. Da der eiserne Mantel nicht verstemmt war, hätte sich eine etwaige Undichtheit sofort bemerkbar machen müssen. Der Deckel, welcher natürlich nicht übermauert werden konnte, war auch sehr wenig angegriffen, konnte aber, da er mit dem Mantel nicht vernietet, sondern angeschraubt war, jederzeit leicht ausgewechselt werden. Ein Kocher von 2 m Durchmesser und 2 m Höhe eignet sich zu diesem Behufe

sehr gut. — Nach Dietrich und Schnitzer wird die Kochung in der Weise vorgenommen, dass die in einem Bottich mit Rührwerk vorgekochte Hefe in den Kocher einlaufen gelassen wird, worauf der Deckel der Füllöffnung zugeschraubt und der Dampf angestellt wird. Man lässt den Druck allmählich auf $4^1/_2$ bis 5 Atm. steigen und schliesst dann das Ventil bis auf etwa $^1/_4$ Umdrehung. Die Dampfzufuhr ganz abzusperren, ist aus mehrfachen Gründen nicht rathsam. Abgesehen davon, dass der Dampfdruck durch Wärmeabgabe nach aussen wieder sinken würde, fände auch im Dampfrohr zwischen Ventil und Mündung eine Condensation des Dampfes und damit ein Einsaugen der im Kocher befindlichen Hefenmasse statt, und letztere würde sich im Rohr festsetzen und die Ausströmungsöffnungen verstopfen, was sehr unangenehme Störungen im Betriebe zur Folge haben kann. Es empfiehlt sich auch, zwischen dem Ventil und dem Kocher in der Dampfleitung ein Rückschlagventil einzuschalten, welches verhindert, dass bei einem plötzlichen Sinken des Dampfdruckes in der Leitung, etwa beim Speisen des Kessels, die Hefe in die Leitung gedrückt wird und dieselbe unter Umständen bis zum Dampfkessel hin verunreinigt und verstopft. Das ununterbrochene Einströmen einer geringen Menge Dampf ist aber auch nöthig, um die Hefemasse in Bewegung zu erhalten und wird, damit ein beständiges Durchströmen stattfindet, der Abblasehahn etwas geöffnet. Sehr lästige Nebenwirkungen hat aber dieses ununterbrochene Zu- und Abströmen des Dampfes deshalb, weil der abströmende Dampf eine Menge höchst unangenehm riechender empyrheumatischer Stoffe enthält, welche die Umgebung einer Weinsäure-Fabrik oft stundenweit verpesten. Während in Oesterreich die Durchführung des Verfahrens in der beschriebenen Weise trotz dieses Uebelstandes seit Jahren anstandslos erfolgt, wurde in Deutschland seitens der Behörde dagegen Einspruch erhoben und auf Beseitigung des unangenehmen Geruches gedrungen. Es wurde zu diesem Behufe vorgeschlagen, den Abdampf in ein Rohr, durch welches ununterbrochen kaltes Wasser fliesst, zu leiten und so die übelriechenden Gase niederzuschlagen. Dies gelang auch ziemlich vollständig, jedoch nur während der Dauer der Kochung. Nach Beendigung derselben ist es ohne unververhältnissmässig grossen Zeitverlust sowie hohen Wasserverbrauch unmöglich, die ganze gewaltige Dampfmenge in Wasser zu condensiren. Fabriken, welche derart eingerichtet waren, verbreiteten zwar während der Kochung keinen Geruch, nach Beendigung derselben wurde der Abdampf aber dennoch ins Freie gelassen und die Umgebung täglich ein- bis zweimal, je nach der Anzahl der Kochungen, durch den Geruch des abgeblasenen Dampfes belästigt. Eine radicale Abhilfe gegen diesen Uebelstand besteht darin, dass man das Abblaserohr mit einem entsprechend hohen Fabrikschornstein verbindet und die Dämpfe absaugen lässt, wobei die übelriechenden Bestandtheile des Abdampfes durch die Feuergase zerstört werden. Damit auch das Rühren der Hefe mit Dampf vermieden und der Dampf überhaupt nur nach vollendetem Kochen abgeblasen wird, verwendet man am besten Kocher mit Rührwerk, bei

welchem das Dampfzuleitungsrohr dann nur sehr wenig offen zu sein braucht, um den Druck auf constanter Höhe zu erhalten. Nachdem der Druck durch wenigstens 5 Stunden auf einer Höhe von 4 bis 5 Atm. gehalten wurde, ist die Umwandlung der Hefe in eine filtrirbare Form erfolgt und die Kochung beendigt. Der Abblasehahn wird nun geöffnet und der Druck auf 1 bis $^1/_2$ Atm. vermindert. Dieser Druck ist nöthig, um die Weinhefe aus dem Kocher in ein anderes Gefäss zur weiteren Verarbeitung zu drücken. Sie wird zweckmässig in einen hölzernen, mit Rührwerk versehenen Bottich gedrückt, der für 1500 k in Fabrikation gebrachter Weinhefe etwa 10 bis 12 cbm Inhalt haben muss. In den Bottich lässt man vorher etwa $^1/_4$ seines Inhalts Wasser und die zur Lösung des Weinsteins erforderliche Menge Salzsäure einfliessen, so dass die Hefemaische in diese verdünnte Salzsäure gedrückt wird. Die Praxis hat ergeben, dass es am vortheilhaftesten ist, auf 100 Th. in der Hefe enthaltenen Weinsteins 100 Th. roher Salzsäure von 21 bis 22° Bé. zu verwenden. Weniger Salzsäure bewirkt eine Ausscheidung von Weinstein in den Presskuchen der Filterpressen während der Filtration, zu viel Salzsäure dagegen zerstört die Filtertücher sehr rasch und erfordert mehr Kalk zur Neutralisation. Bei Einhaltung dieser Bedingungen muss eine filtrirte Probe etwa 6° Bé. stark sein. Ist die Lösung stärker, so tritt auch bei genügendem Ueberschuss an Salzsäure leicht Weinsteinausscheidung, namentlich während des Waschens, ein, ausserdem geht auch die Filtration viel schlechter vor sich; bei zu starker Verdünnung entstehen wegen der Löslichkeit des weinsauren Kalkes grössere Verluste an Weinsäure. — Der mit Salzsäure gemischte Hefebrei wird nun in ein Druckfass mit Rührwerk abgelassen und von hier aus in die Filterpressen gedrückt, filtrirt und der Presseninhalt ausgewaschen. Die ablaufende Lauge nebst Waschwasser wird in mit eisernen, verbleiten Rührwerken versehene Bottiche von 10 bis 12 cbm Inhalt einlaufen gelassen, und dort der weinsaure Kalk ausgefällt. Das Waschwasser von 1° Bé. abwärts wird statt reinen Wassers mit der für die nächste Partie gekochter Hefe verwendeten Salzsäure gemischt. Aus 1500 k trockener Hefe werden 13 bis 14 cbm Lauge und Waschwasser erhalten. Daraus wird der weinsaure Kalk mit Aetzkalk und kohlensaurem Kalk in der für Weinstein beschriebenen Weise ausgefällt, nur mit dem Unterschied, dass hier die Anwendung von Chlorcalcium oder Gyps überflüssig ist. Der aus Weinhefe gewonnene weinsaure Kalk ist von hellgrauer Farbe und bedeutend reiner wie der dunkelgraue oder braune weinsaure Kalk aus Weinstein, welch letzterer immer mit Hefetheilchen, Holzspänen und gefälltem Weinfarbstoff verunreinigt ist. Die Filtration und das Auswaschen des aus Hefe gewonnenen weinsauren Kalkes erfolgt in gleicher Weise auf Saugfiltern. Auf das Schäumen der Ablaugen muss hier in noch erhöhterem Maasse Rücksicht genommen werden. — Das Röstverfahren von F. Dietrich ist unvortheilhaft, desgl. sein zweiter Vorschlag (J. 1885, 443); auch die Vorschläge von H. Goldenberg (D. R. P. Nr. 6309) und Gladyz (D. R. P. Nr. 37352 u. 42485)

bewährten sich nicht. — Zur Herstellung von Weinsäure wird der weinsaure Kalk, dessen Feuchtigkeitsgehalt durch anhaltendes Luftdurchsaugen auf 25 bis 30 Proc. gebracht wurde, in einem Bottich mit verbleitem eisernen Rührwerk mit Wasser oder schwachen Waschwässern späterer Operationen zu einem dünnen Brei angerührt und allmählich Schwefelsäure zufliessen gelassen. Man kann Kammersäure oder Säure von 60 bis 66° Bé. verwenden. Wenn ungefähr die theoretisch erforderliche Menge zugesetzt ist, lässt man etwa $^1/_2$ Stunde rühren und macht dann eine Probe durch Eintauchen eines Stückchens Filtrirpapier und Tüpfeln mit Methylviolett. Tritt an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten eine schwache Grünfärbung ein, so lässt man noch einige Zeit rühren und prüft dann neuerlich, ob die Färbung noch eintritt oder nicht. Im letzteren Falle muss noch so viel Schwefelsäure zugesetzt werden, dass ein schwacher, durch Methylviolett in der angegebenen Weise nachweisbarer Ueberschuss vorhanden ist. Manche Fabriken verwenden einen viel grösseren Ueberschuss an Schwefelsäure und stellen denselben dadurch fest, dass sie eine filtrirte Probe mit dem gleichen Volumen einer Chlorcalciumlösung von etwa 30° Bé. versetzen, wobei sich nach Erwärmung soviel Gyps ausscheiden soll, dass derselbe nach dem Absetzen ungefähr das Volumen der ursprünglichen Probe einnimmt. Ein so grosser Ueberschuss an Schwefelsäure ist nicht nur überflüssig, da eine quantitative Umsetzung des weinsauren Kalkes schon bei einem sehr geringen Ueberschusse stattfindet, sondern geradezu schädlich, da derselbe beim späteren Eindampfen der Lauge auf die Weinsäure zersetzend einwirkt und Verluste bedingt. Die Behauptung, dass bei Gegenwart von viel Schwefelsäure beim Eindampfen eine vollständigere Abscheidung des in Lösung befindlichen Gypses erzielt wird, ist hinfällig, da dies auch auf andere Weise geschehen kann. Auch die Krystallisationen fallen bei zweckmässiger Arbeitsweise ganz gut aus. — Nach etwa $1^1/_2$stündigem Rühren in der Kälte (manche Fabriken erhitzen die Mischung mit directem Dampf auf 60 bis 70°, was aber auch unnöthig ist) kann zur Filtration geschritten werden. Am vortheilhaftesten wird so gearbeitet, dass die erhaltenen Laugen eine Concentration von 18 bis 20° Bé. zeigen. Die Trennung des Gypses von der Weinsäurelauge geschieht in vielen älteren Fabriken, namentlich Oesterreich-Ungarns, noch in höchst primitiver Weise. Die gypshaltige Lauge wird dort auf Filterkasten von etwa 3 m Länge, 1,5 m Breite und 0,5 m Höhe gelassen, welche am Boden mit einer Abflussöffnung versehen und mit Stroh ausgelegt sind. Ueber das Stroh ist ein Filtertuch gebreitet, welches an den Kanten und Ecken mit Gyps möglichst dicht verstrichen wurde. Die Lauge läuft durch das Filter sehr langsam durch, was sich besonders bei der Verarbeitung von Weinstein, wobei der Gyps sehr mit Hefebestandtheilen verunreinigt ist, bemerkbar macht. — Auch das Auswaschen, welches in der Weise geschieht, dass nach Ablaufen der Lauge oder des vorhergehenden Waschwassers immer eine Partie frischen Wassers darauf gelassen wird, bis ein herausgestochenes Stück Gyps

auch an den unteren Stellen keinen saueren Geschmack mehr zeigt, geht sehr langsam vor sich. Ist das Auswaschen beendigt, so wird der Gyps mit Brettern geklopft, um noch einen Theil des anhaftenden Wassers zum Ablauf zu bringen. — In besser eingerichteten Fabriken wird diese Art der Filtration, welche eine ganz zwecklose Raum-, Zeit- und Arbeitsverschwendung bedeutet, nicht mehr geübt, sondern es werden zur Filtration des Gypses ausschliesslich Filterpressen benutzt. Man presst die gypshaltige Lauge entweder aus mit Rührwerken versehenen, verbleiten Druckfässern, oder mittels Membranpumpen mit Hartblei- oder Hartgummiausfütterung in die Filterpressen und wäscht in der üblichen Weise aus. Die Filtration und das Auswaschen gehen hier sehr rasch vor sich, und kann man mit einigermaassen geübten Arbeitern den bei einer täglichen Productionsmenge von etwa 600 k Weinsäure erhaltenen Gyps mit einer einzigen grossen Filterpresse von 24 Kammern filtriren und auswaschen. — Die ablaufenden Laugen sowie die Waschwässer, mit Ausnahme der ganz dünnen, welche zum Anrühren neuer Partien weinsauren Kalkes dienen können, werden durch Eindampfen concentrirt. Eine Anzahl Fabriken dampft ihre Laugen in hölzernen, ausgebleiten, mit Dampfschlangen versehenen Pfannen ein. Das Eindampfen in solchen Pfannen ist sehr unvortheilhaft, da an den Berührungsstellen der Dampfröhren mit der Flüssigkeit immer locale Ueberhitzungen eintreten, welche namentlich bei concentrirteren Laugen erhebliche Zersetzungen der Weinsäure im Gefolge haben. Auch die in Fabriken mit solcher Einrichtung beobachtete Vorsicht, die Temperatur in den Pfannen nicht über 100° steigen zu lassen, hindert die Zersetzungen nicht, da selbe sich schon bei längerem Erhitzen auf 80 bis 90° bemerkbar machen. — Wesentlich besser ist es, die Laugen in Wasserbadpfannen einzudampfen, wo die Temperatur nicht höher als höchstens auf 80° steigt. Es sind dies schmiedeiserne, verbleite Pfannen, bei denen sich am Boden zwischen Blei und Eisen ein Holzrost befindet, unter welchen das kupferne, mit mehreren kleinen Oeffnungen versehene Dampfrohr bis ungefähr $^1/_3$ der Pfannenlänge hineinragt. An der, der Einmündung des Dampfrohres entgegengesetzten Seite der Pfannen sind, ungefähr 10 cm über dem Boden, die Ablaufrohre für das Condenswasser angebracht. Da hier die Temperatur höchstens bis auf 85° steigt, gewöhnlich aber unter 80° gehalten wird, so ist die Zersetzung der Lauge während des Eindampfens keine sehr bedeutende; vollständig vermieden werden kann sie aber allerdings nur durch Eindampfen in Vacuumapparaten. — In vielen Fabriken werden nur die durch Umlösen der Rohkrystalle gewonnenen, für die Herstellung der Verkaufswaare dienenden Laugen im Vacuum eingedampft, die Rohlaugen dagegen in Pfannen. Dies geschieht aber sehr mit Unrecht, denn gerade die schwefelsäurehaltigen Rohlaugen sind durch das tagelange Erhitzen auf eine verhältnissmässig hohe Temperatur sehr der Zersetzung ausgesetzt. — Die Weinsäurerohlaugen werden zunächst auf eine Concentration von etwa 30° Bé. gebracht, wobei der in Lösung befindliche Gyps grösstentheils abgeschieden wird. Die klare Lauge wird nun entweder

in anderen Pfannen oder in Vacuumapparaten auf 42 bis 43° Bé. weitergedampft und dann krystallisiren gelassen. Soll auch das Verdampfen zur Abscheidung des Gypses in Vacuumapparaten geschehen, so ist dazu ein besonderer Apparat erforderlich, da sonst der an den Dampfschlangen und Wandungen sich festsetzende Gyps, der immer von Zeit zu Zeit entfernt werden muss, die reineren Laugen verunreinigen würde. Das Eindampfen der Rohlaugen über 30° Bé., sowie der Mutterlaugen kann dagegen ohne Bedenken in demselben Apparat geschehen, in welchem die reinen Laugen concentrirt werden, da ein kräftiges Ausspülen mit Wasser und Dampf genügt, um den Apparat zu reinigen. — Die Krystallisation kann entweder in hölzernen, mit Blei ausgekleideten Kasten von 0,5 bis 1 cbm Inhalt, in welche zur Vermehrung der Krystallbildung noch Bleistreifen eingehängt werden, geschehen, oder es werden flachere Kasten verwendet, in welchen die Krystallisation durch öfteres Umrühren gestört wird. Im ersteren Falle ist die Krystallisation nach etwa 8 Tagen, im letzteren nach 4 bis 5 Tagen beendigt. Die Mutterlauge hiervon wird wieder concentrirt (auf etwa 45° Bé.) und neuerlich krystallisiren gelassen. Die zweite Mutterlauge wird auf 47° und die dritte auf 49 bis 50° Bé. eingedampft. Die bei sämmtlichen Krystallisationen erhaltenen Krystalle werden durch Centrifugiren von der anhaftenden Mutterlauge befreit, mit etwas Wasser gewaschen und dann zur Gewinnung der Reinkrystallisation wieder aufgelöst. Bei sorgfältig geregelter Arbeit ist es immer möglich, vier Krystallisationen zu erzielen, ehe die Lauge gereinigt werden muss, doch arbeiten manche Fabriken auch nur mit drei Krystallisationen. Die erhaltenen Rohkrystalle sind natürlich von verschiedener Qualität und Färbung, und ist es ein Haupterforderniss eines normalen Betriebes, dass die verschiedenen Sorten immer in ungefähr gleichem Mischungsverhältniss zur Verarbeitung kommen, damit auch die Qualität des erzielten fertigen Productes eine stets gleichmässige bleibe. — Diese Rohkrystalle werden entweder in Holzbottichen oder in verbleiten eisernen Gefässen mit oder ohne Rührwerk im Wasser unter Erhitzen gelöst, dann wird kalkfreie Knochenkohle, je nach der Färbung der Lauge in grösserer oder geringerer Menge, zugesetzt und längere Zeit gerührt, bis eine filtrirte Probe nahezu wasserhell erscheint. Ist dies der Fall, so wird die Lauge durch eine kleine Filterpresse gedrückt, wobei darauf geachtet werden muss, dass keine Kohle durch die Filtertücher dringt, welche später die Krystalle grau färben würde. Die filtrirte Lauge wurde früher auch in Pfannen concentrirt und bräunte sich dabei sehr häufig wieder. Heute geschieht das Eindampfen dieser Lauge allgemein in Vacuumapparaten. Nachdem eine Concentration von 41 bis 42° Bé. erreicht ist, wird die Lauge in verbleite oder kupferne Krystallisationskasten von 0,6 bis 1 cbm Inhalt abgelassen, wobei zu beachten ist, dass der Lauge eine nicht unbedeutende Menge Schwefelsäure zugesetzt werden muss, damit sie grosse, gut ausgebildete Krystalle ergibt. Bei zu geringem Schwefelsäurezusatz werden die Krystalle klein und unansehnlich. Die Mutterlauge wird nochmals auf obige Concentration

gebracht und gibt nochmals ein verkaufsfähiges Product. Die dritte und vierte Krystallisation endlich wird mit den Rohkrystallen zusammen weiter verarbeitet. Die sowohl hier als bei der Rohkrystallisation erhaltenen letzten Mutterlaugen werden einer später zu besprechenden Reinigung unterzogen. — Die Reinkrystalle werden ebenso wie die Rohkrystalle in grösseren Gruppen mit eisernen Brechstangen vorsichtig von den Wänden der Krystallisationskasten abgestossen und, entweder mit einem Hammer oder durch einen Krystallbrecher, zu einzelnen Individuen zerdrückt und kommen nun in Centrifugen, wo sie geschleudert und gewaschen werden. Dabei werden sie von der Mutterlauge sowie von etwa noch anhaftendem Gyps befreit und kommen nun auf Horden in einen Trockenraum, wo sie bei einer Temperatur von 25 bis 35° getrocknet werden. Die Krystalle sind noch mit kleinen Bruchstücken und pulverigen Theilen vermischt und müssen gesiebt werden. Gewöhnlich verwendet man Siebe von 3 bis 5 mm Maschenweite. Besonders schöne, grosse Krystalle sind meist bleifrei und werden dann mit einem bedeutend gröberen Sieb gesiebt, damit alle kleineren, gewöhnlich bleihaltigen Krystalle und Krystalltheile davon getrennt werden. — Erstere Krystalle können, obzwar in Bleikasten krystallisirt, direct als bleifreie Waare in den Handel gebracht werden, während die minder grossen, mit einem feineren Sieb behandelten Krystalle als technisches Product zum Verkauf gelangen. Die abgesiebte Weinsäure sowie nicht besonders schön ausgebildete Krystalle werden zum Pulvern verwendet. Als Mahlvorrichtung, namentlich wenn es sich darum handelt, grosse Mengen Pulver in kurzer Zeit herzustellen, haben sich Desintegratoren am besten bewährt. Nach zweimaligem Durchgehen durch einen Desintegrator von entsprechend grosser Tourenzahl ist das Pulver so fein wie das feinste Mehl. Zum Mahlen geringer Mengen Weinsäure, besonders chemisch reiner Waare, wendet man Porzellanwalzenmühlen an, welche aber nur sehr langsam arbeiten. — Die gepulverte Weinsäure wird, da sie sich während des Mahlens stark erhitzt hat, bevor sie zum Versand kommt, in einem Trockenraum nochmals flach ausgebreitet und nach erfolgter Abkühlung in mit Shirtingsäcken ausgelegten Fässern verpackt. Die krystallisirte Weinsäure kommt direct nach dem Absieben als fertige Waare in den Handel. — Chemisch reine Weinsäure wird durch nochmaliges Umlösen, Entfärben und Eindampfen der technischen Säure gewonnen, dabei wird aber die Concentration nur bis auf etwa 36° Bé. gebracht, da als chemisch reines Product fast ausschliesslich die in Thonschalen krystallisirte, sogenannte flach krystallisirte Weinsäure handelsüblich ist. Die concentrirte Lösung wird also in Thonschalen abgelassen und dort 2 bis 3 Tage krystallisiren gelassen. Die Mutterlauge wird mit den anderen Lösungen der technischen Säure vereinigt und weiter verarbeitet, während die Krystallkrusten vorsichtig von den Wandungen der Schalen abgelöst und zu handtellergrossen Stücken zerkleinert werden. Diese Stücke werden in einem flachen Bleikasten, der an seiner tiefsten Stelle mit einem Ablaufrohr versehen ist, so aufgestellt, dass die Mutterlauge sowie die Waschlauge ablaufen

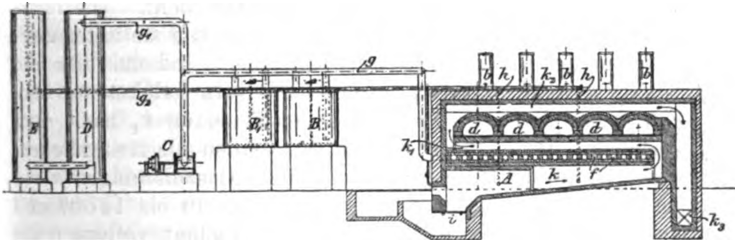
können. Zum Waschen wird am besten destillirtes Wasser, das mit einer Brause aufgebracht wird, verwendet. Um chemisch reines Pulver zu erhalten, werden diese Krystalle auf einer Porzellanwalzenmühle gemahlen. — Die letzten, bei der Eindampfung der Roh- sowie der Reinkrystallisationslaugen erhaltenen Mutterlaugen müssen, da sie nicht mehr krystallisationsfähig sind und sich mit Eisen- und Thonerdesalzen sowie organischen Stoffen angereichert haben, einer weiteren Umarbeitung unterzogen werden. Eine sehr gebräuchliche Methode besteht darin, dass die 46 bis 47° Bé. starken Laugen erst auf 16 bis 18° Bé. verdünnt werden, worauf man die Schwefelsäure mit Aetzkalk bis auf einen kleinen Rest ausfällt. Die Fällung geschieht in einem Bottiche mit verbleitem Rührwerk, und es wird so lange Kalkmilch zufliessen gelassen, bis eine Chlorcalciumlösung in einer filtrirten Probe nur noch eine schwache Gypsfällung bewirkt. Der ausgefällte Gyps wird in einer Filterpresse filtrirt und gewaschen und aus der erhaltenen Lauge mit Kreide weinsaurer Kalk gefällt, wobei die Lösung hier etwas stärker sauer gelassen wird, wie bei der Fällung des weinsauren Kalkes aus den Rohmateriallösungen. Der erhaltene weinsaure Kalk ist mit etwas Gyps gemischt und enthält, obzwar grosse Mengen Eisen und Thonerde in die Abfalllaugen gehen, doch noch bedeutend mehr von diesen Verbindungen, wie der aus Weinhefe und Weinstein gefällte. Da der erhaltene weinsaure Kalk der übrigen Fabrikation wieder eingefügt wird, so findet eine allmähliche Anreicherung von Eisen- und Thonerdeverbindungen in den Laugen statt. Dies kann sehr unangenehme Störungen im Betriebe zur Folge haben. Die Eisen- und Thonerdesalze hindern nämlich zum Theil die Krystallisation der Weinsäure und fallen mit dieser zusammen als weinsaures Eisen und weinsaure Thonerde in Form einer zähen, klebrigen Masse aus, welche sich von den reineren Krystallen weder durch Waschen noch durch Schleudern trennen lässt, so dass dann alles wieder gelöst und einer Reinigung unterzogen werden muss. — Alle Reinigungsverfahren der Weinsäure-Mutterlaugen laufen schliesslich darauf hinaus, aus den verschiedenen erhaltenen Laugen neuerlich weinsauren Kalk zu gewinnen, der dann in die übrige Fabrikation wieder eingeführt wird, so dass theoretisch eigentlich nur das verloren geht, was durch die Löslichkeit des weinsauren Kalkes in die Ablaugen gelangt. In Wirklichkeit sind die Fabrikationsverluste natürlich weit beträchtlicher und schwanken, je nach der mehr oder minder vollkommenen Arbeitsweise der einzelnen Fabriken, zwischen 8 und 25 Proc. der im Rohmaterial eingeführten Weinsäure.

Cyanverbindungen.

Zur Herstellung von Cyanverbindungen aus Schlempe werden nach H. Reichardt und J. Bueb (D. R. P. Nr. 86913) die bei der trockenen Destillation von Schlempe entstehenden Gase ohne vorherige Abkühlung durch ein auf Roth- bis Weissglut erhitztes Schar-

mottekanalsystem geleitet. Nach dieser Erhitzung haben die Gase eine Umwandlung dahin erfahren, dass sich nunmehr der Stickstoff ausschliesslich in Form von Cyanammonium neben wenig dissociirtem freien Stickstoff in dem Destillationsproduct vorfindet. Die zur Umwandlung der vielen in den Destillationsproducten der Schlempe vorhandenen, theilweise noch nicht bekannten Stickstoffverbindungen in Cyanammon erforderliche Temperatur ist so hoch, dass Eisenröhren oder Retorten keine Verwendung finden können, da dieselben in kürzester Zeit zerstört werden würden. Die Bildung des Cyans tritt nicht in den Destillationsretorten selbst ein, sondern erst in den Kanälen, indem die Gase nach dem Verlassen der Destillationsretorten vor Einleiten in die Kanäle überhaupt kein oder nur Spuren von Cyan enthalten. Das gebildete Cyanammon kann in bekannter Weise in Form von Eisensalzen gewonnen und für die Herstellung von Blutlaugensalz bezw. Cyankalium verwendet werden. Die in den Destillationsproducten in grosser Menge enthaltene Kohlensäure und nichtleuchtende Kohlenwasserstoffe sind nunmehr von Stickstoffverbindungen befreit und können in geeigneter Weise zur Verwerthung kommen. — Dieselben empfehlen dann als praktisch erprobt einen Ofen Fig. 142 bis 145. In dem Ofen *A* gelangt die auf etwa 40 Bé.

Fig. 142.



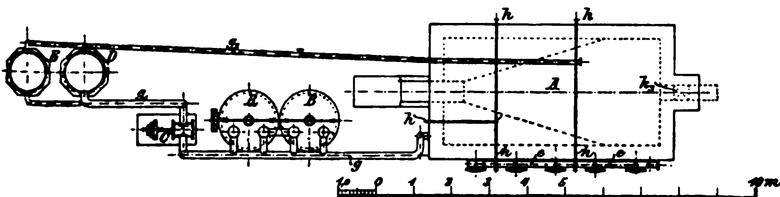


Fig. 143.

eingedickte Schlempe zur Vergasung, während in dem Ofen selbst gleichzeitig die Cyanirung des Schlempestickstoffes stattfindet. Die Schlempe fliesst aus einem Hochreservoir *a* in die kleinen Messcylinder *b* und von da durch das Syphonrohr *c* in die Retorten ein, woselbst die Vergasung der Schlempe sofort beginnt. Die aus dem Mundstück der Retorten entweichenden Destillationsgase werden in dem Rohr *e* gesammelt und direct

nach den Kanälen *f* geleitet. Die Grössenverhältnisse dieser im Zickzackweg den Ofen durchlaufenden Kanäle müssen so bemessen sein, dass die Gase etwa 15 Secunden in den Kanälen verweilen. Die Kanäle sind auf

Fig. 144.

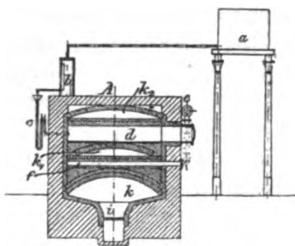
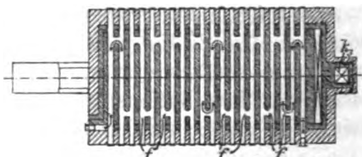


Fig. 145.



beiden Seiten des Ofens der leichten Reinigung wegen nach aussen durchgeführt und durch Klappen verschlossen. Nach dem Passiren der Kanäle werden die Gase durch Rohr *g* nach den Absorbern *B* weiter geleitet. Die Heizung des Ofens erfolgt in der Hauptsache durch die von ihrem Cyangehalt befreiten Destillationsgase, die durch die Rohre *h* an verschiedenen Stellen des Ofens zugeleitet werden können. *i* ist eine Hilfsfeuerung, welche namentlich zum Anfeuern des Ofens dient. Die Heizgase dienen zunächst zur Erhitzung der Kanäle *f*, indem sie unter denselben durch den gewölbten Feuerzug *k* streichen, sodann über die Kanäle *f* durch den Feuerzug k_1 wieder nach vorn geleitet werden, wonach sie über die Retorten weg durch den Feuerzug k_2 nach dem Fuchs k_3 gelangen. Durch diese Anordnung werden die Heizgase gut ausgenutzt und ist es mit Hilfe der verschiedenen Gaszuleitungen *h* ein Leichtes, die Kanäle *f* auf einer Temperatur von 1000 bis 1100° und die Retorten auf 700 bis 800° zu halten. — Wie erwähnt, verlassen die Gase nach erfolgter Cyanirung ihres Stickstoffes den Ofen durch das Rohr *g* und werden durch die mit Rührwerk versehenen Absorptionsgefässe *B* und B^1 geleitet. Letztere sind zur Absorption der Cyanverbindung mit Eisensalzen beschickt. Nach Passiren der Absorber gelangen die nunmehr cyanfreien Gase in den Gassauger *C*, mittels dessen sie aus den Destillationsretorten durch die Kanäle *f* und Absorber BB^1 hindurchgesaugt werden, und gelangen nun durch Rohr g^1 nach dem Kühler *D* und Scrubber *E* und von da durch Rohr g^2 nach dem Ofen zurück, wo sie in die Rohre *h* vertheilt zur Heizung des Ofens dienen.

Gewinnung von Cyanalkalien aus Schmelzen. Nach Görlich & Wichmann (D. R. P. Nr. 87 724) haben Versuche ergeben, dass sowohl der schwammige Rückstand der Blutlaugensalzschmelze, als die porösen Blei- und Zinkschmelzen, über den Schmelzpunkt des Cyanalkalis erhitzt und einer energischen Pressung ausgesetzt, den grössten Theil des eingeschlossenen Cyanalkalis ausfliessen lassen.

Das Pressen kann auch unter einem leichtflüssigen Metall, z. B. Blei, ausgeführt werden, wobei das leichte Cyanalkali auf die Oberfläche des geschmolzenen Metalls steigt und geschieden werden kann. Der Pressdruck kann beliebig, z. B. auch durch Centrifugiren, erzeugt werden.

Zur Gewinnung von Cyan aus Leuchtgas und Koksofengasen u. dgl. empfiehlt H. Drehschmidt (D. R. P. Nr. 88614) Gemenge von Erdalkalicarbonaten und Eisenoxyd. Fällt man durch einen Ueberschuss von Erdalkali oder Erdalkalicarbonat, der so bemessen sein muss, dass in dem Niederschlage auf 1 At. Metall 1 bis 2 Mol. Erdalkali kommen, aus einer Eisenoxydlösung Eisenoxydul aus, so ist es nicht zu vermeiden, dass letzteres bei dem nachfolgenden Auswaschen, Trocknen und Zerkleinern sich vollständig in Oxyd verwandelt, welches mit Cyan sich nicht verbinden kann. Eisenoxyd, welches vorzugsweise verwendet werden soll, wird in festen Massen bei Gegenwart und allseitiger Berührung von genügend Erdalkali oder Erdalkalicarbonat durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff vollständig in Einfachschwefeleisen umgewandelt ($Fe_2O_3 + 3 H_2S = 2 FeS + S + 3 H_2O$) und nicht in Anderthalbfachschwefeleisen (Fe_2S_3). Das Einfachschwefeleisen kann bei Gegenwart von Erdalkali in hinreichender Menge und der erwähnten geeigneten Form vollständig in Cyandoppelsalz übergeführt werden, nicht aber das Anderthalbfachschwefeleisen. Leitet man durch gewöhnliche, aus Eisenoxydhydrat mit geringen Zusätzen bestehende Reinigungsmasse Leuchtgas, welches Schwefelwasserstoff und Cyanwasserstoff enthält, so wird nur wenig Cyan absorbirt und die Cyanabsorption hört nach kurzer Zeit auf. Setzt man das Durchleiten auch noch so lange fort, so erhält man doch keine an Cyan reiche Masse, während die nach vorstehender Weise bereitete Masse fast vollständig in Cyandoppelsalz übergeführt wird. Es ist aber dabei nicht zu vermeiden, dass der neben dem Einfachschwefeleisen gebildete freie Schwefel Anlass zur Rhodanbildung gibt, die Masse darf daher nicht regenerirt werden, wie es bei den gewöhnlichen Eisenreinigungsmassen und bei der Reinigung von Schwefelwasserstoff geschieht, um nicht die Menge des freien Schwefels und somit des Rhodans zu vermehren, sondern das Gas wird durchgeleitet, bis die Masse technisch vollständig umgewandelt ist und keine Absorption von Cyan mehr stattfindet. Eine gleich wirksame Masse erhält man, wenn man auf Eisenoxyd Erdalkali oder Erdalkalicarbonat aus einer Lösung durch Zusatz von Alkali oder Alkalicarbonat niederschlägt, oder wenn man Eisen und Erdalkali aus deren gemischten Lösungen zugleich fällt. Statt des Eisenoxyds können in besonderen Fällen auch Metalloxyde von ähnlichen Eigenschaften verwendet werden. Enthält das betreffende Gas keinen Schwefelwasserstoff, so kommt Zinkoxyd zur Anwendung, weil letzteres nicht durch Schwefelwasserstoff in eine niedrigere Oxydationsstufe übergeführt zu werden braucht, um wirksam zu sein. — Die pulverförmigen Oxyde oder Carbonate der Erdalkalimetalle (Kalk, Magnesia u. a.) werden z. B.

im Wasser suspendirt und unter Umrühren Lösungen von Salzen solcher Schwermetalle (wie Eisen, Mangan, Zink u. s. w.), z. B. Eisenchlorür, Chlormangan, Chlorzink, zufliessen gelassen, welche Schwermetalle mit Cyan und jenen Leichtmetallen durch Schwefelwasserstoff und Kohlensäure nicht zersetzbare Doppelverbindungen bilden. Durch die chemische Einwirkung der Leichtmetalloxyde oder -carbonate, z. B. Aetzkalk oder Calciumcarbonat, werden die Schwermetalloxyde bezw. Carbonate in fein zertheilter Form und in innigster Mischung mit dem für diese chemische Reaction überschüssigen Leichtmetalloxyd bezw. -carbonat niedergeschlagen. Die Mengenverhältnisse werden zweckmässig so gewählt, dass in dem Niederschlag auf 1 At. des Metalles in dem Schwermetalloxyd oder -carbonat etwa 1 bis 2 Mol. Leichtmetalloxyd oder -carbonat kommen. Es sind also z. B. bei der Anwendung von Eisenchlorür und Calciumcarbonat die Verhältnisse nach folgenden Reactionsgleichungen zu bemessen:



$$FeCl_2 + 2\,CaCO_3 = FeO + CaCO_3 + CaCl_2 + CO_2$$

oder



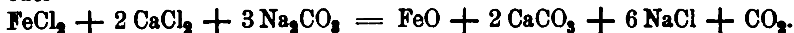
$$FeCl_2 + 3\,CaCO_3 = FeO + 2\,CaCO_3 + CaCl_2 + CO_2.$$

Bei Benutzung von Magnesia an Stelle des Calciumcarbonats kann auch die Anwendung von Eisensulfat stattfinden. Der erhaltene Niederschlag, bestehend aus Oxyden bezw. Carbonaten der Leicht- und Schwermetalle, wird von der Flüssigkeit getrennt, gewaschen, getrocknet und gepulvert. — Man kann auch die Oxyde oder Carbonate der besagten Leichtmetalle wiederholt mit der Schwermetallsalzlösung tränken, bis schliesslich die unlösliche Masse die oben angegebene Zusammensetzung hat. Die erhaltene Masse wird ausgewaschen, getrocknet und zerkleinert. Dieselbe unterscheidet sich von der nur zur Beseitigung von Schwefelwasserstoff aus den Gasen benutzten Laming'schen Masse durch ihre Zusammensetzung, durch die Abwesenheit von Chloriden und Sulfaten. — Oder man lässt eine gemischte Lösung aus den Salzen der Leichtmetalle (z. B. Chlorcalcium) und der Schwermetalle (z. B. Eisenchlorür) in eine Lösung von Alkalioxyd bezw. -carbonat oder, falls man Magnesiumsalz als Leichtmetallsalz angewendet hat, in Kalkmilch fliessen. Die Art des Schwermetallsalzes, die Zusammensetzung des Niederschlags und die weitere Behandlung desselben bleibt wie bei Nr. 1. Die Mengenverhältnisse der anzuwendenden Salze berechnen sich nach der Gleichung:



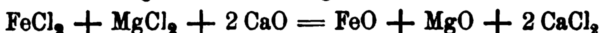
$$FeCl_2 + CaCl_2 + 2\,Na_2CO_3 = FeO + CaCO_3 + 4\,NaCl + CO_2$$

oder



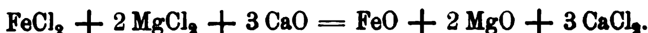
$$FeCl_2 + 2\,CaCl_2 + 3\,Na_2CO_3 = FeO + 2\,CaCO_3 + 6\,NaCl + CO_2.$$

Bei Anwendung von Magnesiumsalz werden die anzuwendenden Mengen sich nach folgenden Gleichungen bemessen lassen:



$$FeCl_2 + MgCl_2 + 2\,CaO = FeO + MgO + 2\,CaCl_2$$

oder

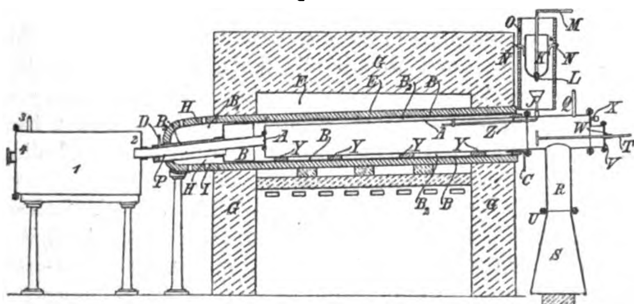


$$FeCl_2 + 2\,MgCl_2 + 3\,CaO = FeO + 2\,MgO + 3\,CaCl_2.$$

Man benutzt die Masse zur Absorption und Gewinnung des Cyans, indem man sie in bei der Gasreinigung gebräuchlichen Reinigungskasten auf Holzhorden oder Rosten ausbreitet und dann das Gas durchleitet. Die Absorption des Cyans ist eine sehr energische und sichere, trotzdem Schwefelwasserstoff und Kohlensäure im Gas zugegen sind. Ist die Masse mit Cyan gesättigt bezw. hat die Absorption von Cyan aufgehört, so wird die Masse entfernt und auf Cyanverbindungen verarbeitet. Um die vollständige Absorption unter gleichzeitiger Erzielung einer mit Cyan möglichst gesättigten Masse zu erreichen, benutzt man vortheilhaft zwei hintereinander geschaltete Kasten mit der in Vorstehendem beschriebenen Masse. Der erste Kasten nimmt zunächst die Hauptmengen des Cyans auf, während der zweite Kasten etwa noch aus dem ersten Kasten entweichendes Cyan völlig absorbirt. Ist die Masse des ersten Kastens mit Cyan gesättigt, so wird derselbe ausgeschaltet und entleert, während der zweite Kasten erster und der früher erste nach seiner Neufüllung zweiter wird.

Darstellung von Cyaniden. J. W. Swan und J. A. Kendall (D. R. P. Nr. 87 780) wollen bei der Darstellung von Cyaniden vermittels Erhitzens eines Gemisches von Alkalien bezw. alkalischen Erden oder Erden mit Kohle im Stickstoffstrom der corrodirenden Wirkung der Schmelze auf das Reactionsgefäss durch einen letzteres umspülenden Strom aus Wasserstoff oder einem solches enthaltenden Gasgemisch, wie Wassergas, entgegenwirken. In einem mit dem hinteren Ende aus dem Ofen *G* (Fig. 146) herausragenden, aus Thon gebrannten und mit geringer Neigung liegend angeordneten cylindrischen Gefäss *E*

Fig. 146.



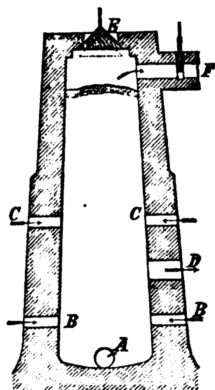
ist die etwas kürzere Mantelretorte *B* gut schliessend eingesetzt und in diese, durch Magnesiablöcke *Y* getragen, die engere und wiederum kürzere Reactionsretorte *A*, so dass zwischen beiden ringsum ein Raum B^2 besteht, der vorn durch den Magnesiamuff *Z* abgedichtet ist. Vom hinteren Ende der Reactionsretorte *A* führt ein geneigtes (z. B. Platin-)Rohr *P*, welches die der Verdichtung der Cyaniddämpfe dienende Verlängerung jener bildet, durch die hinteren Räume der Mantelretorte *B* und des

Schutzgefässes *E* nach aussen in das luftdicht geschlossene Sammelgefäss *1* mit Einlassstutzen *2*, Gasabzug *3* und Beobachtungsfenster *4*. Die Mantelretorte verlängert sich durch den hinteren Raum des Schutzgefässes *E* in Gestalt eines das Platinrohr *P* unter Belassung eines freien, die Fortsetzung an B^2 bildenden Raumes ummantelnden Rohres B^1. Vorn ist der Mantelraum B^2 mit einem Einlass *C* und hinten mit einem Auslass *D* für das hindurchzuleitende Wasserstoffgas versehen. Das die Rohre *P* und B^1 umhüllende hintere Ende des Schutzgefässes *E* ist unten von Oeffnungen *I* durchbrochen, unterhalb deren (auf der Zeichnung nicht dargestellte) Gasbrenner zur Beheizung des Raumes *H* angeordnet werden, aus welchem die Brenngase durch obere Oeffnungen abströmen. Diese Beheizung des Rohres *P* auf seiner ganzen Länge wird so geregelt, dass am Retortenrand helle Rothglut herrscht, damit nicht hier bereits die Cyaniddämpfe sich zur Schmelze verdichten, während weiterhin eine leicht flüssige Schmelze sich bilden soll. Mit ihrem vorderen Ende ragt die Reactionsretorte aus dem Ofen heraus und ist hier zur Beschickung mit einer Thür *V* versehen. In letzterer führt sich mittels Stutzens *W* und unter gutem Schluss die zum Entleeren der Rückstände durch den Schacht *R* in das Gefäss *S* dienende Krücke *T*. Der Schacht *R* kann mittels Schiebers *U* gesperrt werden. Die Einführung des Stickstoffstromes in die Reactionsretorte erfolgt durch das Rohr *Q*, die des geschmolzenen Alkalicarbonats durch die Trichterröhre *J*, in welche die Alkalischmelze, durch das mittels Griffes *M* zu verstellende Bodenventil *L* geregelt, aus dem Gefäss *K* einfliesst. Letzteres besteht aus Platin und ist mittels der aus dem gleichen Material bestehenden Arme *N* in einem aus Thon gebrannten Hohlcylinder *M* eingehängt, der vermittels (in der Zeichnung nicht dargestellter) Gasbrenner auf Rothglut gehalten wird. Ein auf dem Vorderende der Reactionsretorte angebrachtes, durch Kappe verschliessbares Rohr *X* gestattet die Beobachtung der Reaction. Die grosser Hitze ausgesetzten Metalltheile, z. B. die im Raume *H* befindlichen, werden zweckmässig durch Bedecken mit Platinblech geschützt. Im Falle von Lithiumcyanid besteht die Verlängerung der Reactionsretorte *A* am zweckmässigsten aus Platin, während sie beim Kalium- und Natriumcyanid auch aus Nickel hergestellt sein kann.

Herstellung von Cyankalium. Der von W. McDonnell Mackey (D. R. P. Nr. 87366) empfohlene Ofen (Fig. 147) hat an dem Boden ein Abstichloch *A*, etwas höher als dieses ein Gebläserohr oder eine Röhrengruppe *B*, weiter eine oder mehrere Röhrengruppen *C*. Zwischen diesen beiden Röhren oder Röhrengruppen ist ein Ausströmungskanal *D* angeordnet, der in irgend einen bekannten Sammelapparat mündet. An der Spitze des Ofens befindet sich eine Beschickungsthür oder Klappe *E* und ein Abzug *F*, in welchem eine Klappe oder ein Schieber zum Entweichen der Verbrennungsproducte angeordnet ist. Dieser Ofen wird mit kohlenreichen Stoffen, wie Steinkohle, Koks, Holzkohle oder Mischungen von diesen, und mit Potasche oder einem anderen Kalisalz beschickt, welches in der Hitze in Gegenwart von Kohle reducirt

werden kann. Man kann auch Flussmittel zufügen, um eine gute Schlacke zu erhalten. — Beim Beginn des Processes wird die Kohle allein verwendet und nur die untere Reihe von Gebläseröhren in Betrieb gesetzt. Erst wenn der Ofeninhalt genügend in Glut gekommen ist, wird auch das obere Gebläse angelassen; dann wird das Kalisalz mit dem Brennstoff zugefügt; der Process geht ununterbrochen weiter. Die Verbrennung hat den Erfolg, die gesammte Masse bei ihrem Niedersinken gründlich zu trocknen und zu erhitzen. Die 2 Gebläse, zu denen vorzugsweise vorgewärmte Luft verwendet wird, und der Auslass an der Spitze des Ofens können so geregelt werden, dass mehr oder weniger von den Verbrennungsproducten, welche unter der Wirkung des oberen Gebläses entstehen, durch die unterhalb befindlichen Massen durchstreichen. Das in der heissen Zone nahe den unteren Röhren gebildete Cyankalium und das, welches sich etwa auch in der Nähe der oberen Röhren bildet und nach unten zieht, entweicht in Form eines Dampfes oder Rauches mit den anderen Producten durch den seitlichen Abzugskanal *D*, um auf irgend einem bekannten Wege condensirt, gesammelt und gekühlt zu werden.

Fig. 147.



Darstellung von Cyanalkalien. Nach J. Pfleger (D. R. P. Nr. 89 594) lässt sich das Alkalikohlegemenge auf die für die directe Cyanidbildung nöthige Temperatur von 900° bringen, flüssig machen und flüssig erhalten, wenn man dem Alkali von vornherein nur einen Theil der für die Reaction erforderlichen Menge Kohle zusetzt, den übrigen Theil aber während der Operation nach und nach zuführt. Auf diese Weise erhält man annähernd die theoretische Menge Cyanid in einer Operation und ohne Zusatz von fertigem Cyanid. In einem Tiegel, welcher oben mit einer gut schliessenden Haube mit Abzug bedeckt werden kann, bringt man ein Gemisch von 1000 Th. Potasche und 100 Th. Kohle, verschliesst denselben und erhitzt die Masse auf 900°, bei welcher Temperatur sie in Fluss geräth. Alsdann wird durch ein Rohr, welches durch den Deckel gesteckt ist und bis auf den Boden reicht, Ammoniak im raschen Strome zugeführt, wozu ein Ueberdruck von $^1/_2$ Atm. hinreicht. Sobald man bemerkt, dass die ursprünglich schwarze Masse im Tiegel anfängt grau bis weiss zu werden, bläst man mit dem Ammoniak frische Kohle in das Gemenge und bringt so nach und nach die ganze für die Reaction nöthige Menge Kohle in das Gemisch, ohne dass dieses durch die Gegenwart von zu viel Kohle auf einmal erstarren oder zähflüssig werden und unter die Temperatur von 900° gelangen kann. Nach zweistündiger Zufuhr von Ammoniak und Kohle ist alles im Tiegel befindliche Alkali in Cyanid umgewandelt, was man daran ersehen kann, dass der

Austritt von Kohlenoxyd und Wasserstoff aus dem Abflussrohr aufgehört hat. Im Tiegel findet sich sodann reines Cyanid ohne Nebenproducte oder Verunreinigungen vor. Sollte etwas mehr wie die theoretische Menge Kohle in den Tiegel gelangt sein, so färbt diese das Product grau, doch lässt sich dieselbe leicht durch Filtration der noch geschmolzenen Masse entfernen. — Anstatt den nascirenden Stickstoff aus Ammoniak zu verwenden, kann man auch elementaren Stickstoff einleiten, muss aber alsdann die Reactionstemperatur entsprechend erhöhen, was dann naturgemäss stattfindet, wenn man anstatt reinen Stickstoffs atmosphärische Luft einbläst, in welchem Falle der vorhandene Sauerstoff beim Eintritt in die geschmolzene Masse die Verbrennung eines Theiles der Kohle bewirkt.

Darstellung von Cyanverbindungen. Nach N. Caro und A. Frank (D. R. P. Nr. 88 363) wird Stickstoff von Carbiden unter Bildung von Cyanverbindungen aufgenommen, wenn man denselben bei nicht zu hoher Temperatur (etwa in der Nähe der Rothglut) in Gegenwart von Wasserdampf über die in geschlossenen Gefässen befindlichen Carbide leitet. Es entstehen dann die entsprechenden Cyanide. Wendet man hierfür Carbide von Erdalkalien an, so erhält man die entsprechenden Cyanide, aus welchen man durch Umsetzung die Cyanalkalien herzustellen im Stande ist. Untersuchungen haben aber ergeben, dass man direct die Cyanalkalien gewinnen kann. Dieses kann geschehen, indem man die Carbide von Erdalkalien (wie Baryum, Strontium, Magnesium u. dgl.) in Mischung mit Alkalien oder Alkalisalzen unter Erhitzung der Einwirkung von Wasserdampf und Stickstoff unterwirft. Das hierbei entstehende Alkalicarbid setzt sich in statu nascendi unter der Einwirkung des Stickstoffs und Wasserdampfes in Cyanalkali um, welches aus dem schliesslichen Reactionsproduct durch einfaches Auslaugen gewinnbar ist. Eine gleiche Wirkung erzielt man, wenn man das bereits fertige Alkalicarbid bei höherer Temperatur der Einwirkung von Wasserdampf und Stickstoff aussetzt. Es kommt hierbei lediglich darauf an, dass bei der Einwirkung von Wasserdampf und Stickstoff das Carbid oder aber die Bedingung für seine Bildung vorhanden ist. Die Bildung von Cyaniden auf solche Weise findet also statt sowohl bei Anwendung von Carbiden der Erdalkalimetalle, als auch der Alkalimetalle, wobei diese Carbide in Mischung miteinander oder in Mischung mit anderen Stoffen, wie z. B. Alkalien oder Erdalkalien oder deren Salzen, vorhanden sein können. Bei diesem Verfahren lassen sich auch Ferrocyanverbindungen herstellen, wenn die betreffenden Carbide mit fein zertheiltem metallischen Eisen oder Eisenverbindungen und eventuell mit Alkalisalzen bez. Alkalien gemischt in geschlossenen Gefässen bei höherer Temperatur der Einwirkung eines Stromes von Stickstoff und Wasserdampf ausgesetzt werden. — In bekannter Weise dargestelltes Baryumcarbid wird z. B. in zerkleinertem Zustande in eine aus feuerfestem Material (z. B. Thon) bestehende röhrenförmige Retorte eingefüllt. Diese Retorte ist mit einer Zuleitungs- und Ableitungsvorrichtung für die einzuleitenden und abzuleitenden Gase ausgestattet. Der

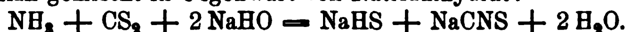
zur Reaction zu benutzende Stickstoff, als welchen man auch ganz oder theilweise in bekannter Art von Sauerstoff befreite Luft anwenden kann, wird vollständig mit Wasserdampf gesättigt; dieses geschieht zweckmässig durch Hindurchleiten desselben durch ein Wasser enthaltendes Waschgefäss. Nachdem die Retorte etwa bis zur Rothglut erhitzt wurde, leitet man dieses so mit Feuchtigkeit beladene Gas in die Retorte ein. Für eine Beschickung von 15 bis 17 k Baryumcarbid genügen etwa 2 bis 2,5 cbm Stickstoff. Nach etwa 2 Stunden wird die Reaction beendet sein. Die erhaltene Masse wird nach dem Erkalten mit Wasser behandelt; aus dem etwa unveränderten Carbid entwickelt sich Acetylen, welches für sich aufgefangen werden kann, während Baryumcyanid in Lösung geht, welches in bekannter Weise gewonnen bez. verarbeitet werden kann. — In analoger Weise verfährt man bei Anwendung von Calciumcarbid oder eines Gemenges von Calcium- und Baryumcarbid oder eines mit Hilfe von Natronkalk und Kohle erhaltenen gemischten Carbids. Auch kann man das Erdalkalicarbid, mit z. B. Aetzalkali oder Alkalicarbonat gemengt, dem gleichen Verfahren unterwerfen. Als vortheilhafte Temperatur hat sich die Dunkelrothglut erwiesen; bei der Anwendung niedrigerer Temperaturen ist im Allgemeinen die Wirkung des Stickstoffes eine zu träge, während bei wesentlich gesteigerter Temperatur die Ausbeuten in Folge theilweiser Zersetzung leicht schwächer werden. Zwecks besserer Ausnutzung des Stickstoffes können mehrere hinter einander geschaltete Retorten zur Anwendung gelangen, auf welche Weise auch ein ununterbrochener Betrieb hergestellt werden kann.

Darstellung von Cyaniden aus Kohle, Alkali und Stickstoff der Luft. J. Pfleger (D. R. P. Nr. 88115) hat beobachtet, dass unter gewissen Umständen die Gegenwart des Sauerstoffes der zu erzielenden Reaction wesentlich förderlich ist und dass die Cyanidbildung glatter und mit grösserer Ausbeute verläuft, wenn man dieselbe bei Gegenwart des Sauerstoffes der zugeführten Luft sich vollziehen und sie zu diesem Zwecke mit der Luftzufuhr und der Verbrennung zusammenfallen lässt. Das auf diese Beobachtung gegründete Verfahren besteht darin, dass man die Luft unter freier Zuströmung innig und gleichmässig mit der Reactionsmasse mischt oder in Berührung bringt und die Verbrennung in der ganzen Masse gleichmässig vor sich gehen lässt. Man bedient sich zu diesem Zwecke flacher, bedeckter, mit Magnesia gefütterter Pfannen, deren Boden mit dem Gemische aus Kohle und Alkali in dünner Schicht bedeckt ist und in welche die Luft seitlich frei zuströmen kann. Der freie Raum, welcher zwischen der Masse und der Decke der Pfanne verbleibt, wird so bemessen, dass nur so viel Luft zutreten kann, als für die in der Masse stattfindenden localen Verbrennungen erforderlich ist. Die Pfannen werden äusserlich von unten gerade nur so stark geheizt, dass die auf dem Boden der Pfanne liegende Kohle bei Zutritt der Luft in Brand geräth. Während der Verbrennung geht alsdann die Cyanidbildung glatt und mit einer Ausbeute von 95 bis 98 Proc. der theoretischen vor sich. Die Cyanidbildung ist dabei nach 3 Stunden

vollendet, während im sauerstofffreien Stickstoffstrom 8 bis 10 Stunden erforderlich sind. Ausserdem bedarf es im letzteren Falle für die Cyanidbildung einer weit höheren Temperatur wie bei dem vorliegenden Verfahren.

Zur Herstellung von Cyanverbindungen versetzt H. Bower (D. R. P. Nr. 88 052) Ammoniakwasser, bevor es erwärmt oder der Einwirkung von Säuren ausgesetzt worden ist, mit metallischem Eisen oder einem Eisensalz in solcher Menge, dass die vorhandene Blausäure in Ferrocyaneisen und die Rhodansäure in Rhodaneisen umgewandelt wird. (Z. angew. 1896, 478.)

Herstellung von Alkalicyaniden. Nach J. Hood und A. G. Salamon (D. R. P. Nr. 87 613) wird Schwefelkohlenstoff mit Ammoniak gemischt in Gegenwart von Natriumhydrat:



$$NH_3 + CS_2 + 2\,NaHO = NaHS + NaCNS + 2\,H_2O.$$

Wird nun das Rhodannatrium durch chemische Mittel von dem Natriumsulfhydrat getrennt und mit Blei oder Zink vermischt, so wird es in das Sulfid des Metalles und das Cyanid zerlegt:



$$NaCNS + Zn = ZnS + NaCN.$$

Wenn daher Schwefelkohlenstoff durch Kohlensäure ersetzt wird, können dieselben Reactionen stattfinden, in welchen 1 At. Schwefel durch 1 At. Sauerstoff ersetzt wird.

Man verwendet Carbonat oder Bicarbonat von Kalium oder Natrium, oder Mischungen derselben, wozu man Zink oder Mangan in fein vertheiltem Zustande hinzufügt. Man erhitzt die Mischung in geeignet geformten Retorten, die mit mechanischen Rührwerken versehen sind, und lässt dann über die Mischung einen Strom Ammoniak in Gasform hinwegstreichen. Wird Zink in Verbindung mit Natriumcarbonat verwendet, so kann die Reaction durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:



$$NH_3 + Na_2CO_3 + Zn = NaCN + NaHO + ZnO + H_2O,$$

woraus sich ergibt, dass nur die Hälfte der Alkalicarbonate in Cyanid verwandelt worden ist, während die andere Hälfte in den kaustischen Zustand umgewandelt worden ist. Fügt man eine geringe Menge fein vertheilter Kohle oder Kohlenstoff hinzu, so lässt das bereits gebildete Zinkoxyd Kohlensäure frei, die sich mit dem kaustischen Alkali verbindet, um mehr Natriumcarbonat zu bilden und ihrerseits in Cyanid verwandelt zu werden.

Zur Herstellung von Cyankalium werden nach H. Lüttke (D. R. P. Nr. 89 607) 97 k Rhodankalium mit 65 k Zinkstaub in einem eisernen Tiegel unter Umrühren erhitzt. Sobald Aufleuchten der Masse eintritt, unterbricht man die Wärmezufuhr von aussen und lässt die Reaction ruhig zu Ende verlaufen. Die ausgezogene Lauge soll 60 k Cyankalium, d. h. etwa 90 Proc. der theoretischen Menge liefern. Das gewonnene Zinksulfid kann als Anstrichfarbe verwendet werden.

Zur Herstellung von Cyaniden mischt man nach J. E. Chaster (D. R. P. Nr. 85 756) wasserfreies Ferrocyankalium oder ein

Erdalkaliferrocyanid mit einer geeigneten Menge von trockenem Alkali- oder Alkalierdcarbonat; etwa 65 bis 72 Proc. des Ferrocyanids und ungefähr 20 Proc. des Carbonats werden genügend sein. Um diese Stoffe gut miteinander zu durchmischen, werden sie miteinander vermahlen. Während des Mahlens setzt man etwa 5 Proc. trockene Holzkohle und eine solche Menge von Gastheer, Pech, Bitumen, Asphalt o. dgl. zu, dass die Mischung knetbar oder breiartig wird. Nachdem die Masse gut durchgearbeitet ist, wird dieselbe der gewöhnlichen Behandlung in einem Ofen unterworfen; vorher kann dieselbe gepresst werden.

Zur Herstellung von cyansauren Salzen wird nach J. Tcherniak (D. R. P. Nr. 89694) trockenes Rhodannatrium mit etwa 90 Proc. seines Gewichtes trockenen Eisenoxyds innig gemischt und auf etwa 450° eine Stunde lang erhitzt. Man erhält eine kaum zusammengesinterte, leicht zu zerreibende Schmelze, welche bei Anwendung von annähernd reinem Rhodannatrium etwa 40 Proc. Natriumcyanat (über 90 Proc. der theoretischen Ausbeute) neben 2,5 Proc. Natriumsulfat enthält. Rhodan, Cyan oder Alkalisulfid sind nicht vorhanden. Die Schmelze kann, abgesehen von dem bis jetzt bekannten Alkoholverfahren, auf folgende Weise verarbeitet werden: 1. durch Behandlung mit wenig Wasser von etwa 33°, einer Temperatur, bei welcher Natriumsulfat sein Löslichkeitsmaximum besitzt, während Natriumcyanat, bei raschem Arbeiten, nicht merklich angegriffen wird. Zunächst löst sich das ganze Natriumsulfat neben einem geringen Theile des Cyanats. Kühlt man die filtrirte Lösung ab, am besten auf 0°, so scheidet sich das Natriumsulfat zum grossen Theile aus. Die Mutterlauge wird wieder auf 33° erwärmt und mit der rückständigen Schmelze digerirt. Beim Abkühlen scheidet die Lösung jetzt reines Natriumcyanat aus von über 99 Proc. Gehalt. 2. Die Schmelze wird mit Wasser methodisch ausgelaugt und die wässerige Lösung im Vacuum abgedampft. Bei genügendem Vacuum und raschem Arbeiten ist die Zersetzung sehr gering.

Herstellung von Ferrocyaneisen. Wenn nach H. Bower (D. R. P. Nr. 88951) Rhodaneisen mit Kupfer unter Zuhilfenahme von Wärme und Druck in einem geschlossenen Gefäss oder Autoclaven behandelt wird, verbindet sich das Kupfer mit dem Schwefel des Rhodaneisens und es wird Schwefelkupfer neben Ferrocyaneisen gebildet:



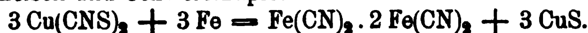
$$3\,Fe(CNS)_2 + 6\,Cu = Fe(CN)_2 . 2\,Fe(CN)_2 + 6\,CuS.$$

Dieser Vorgang soll bei der Darstellung von Ferrocyaniden aus Rhodanverbindungen benutzt werden. Man fällt ein lösliches Sulfocyanid beliebigen Ursprungs mit Kupferchlorür



$$Ca(CNS)_2 + 2\,CuCl = 2\,CuCNS + CaCl_2$$

und behandelt den so erhaltenen Niederschlag in einem Autoclaven unter Wärme und Druck mit einem Ueberschuss von fein vertheiltem metallischen Eisen. Man verwandelt hierdurch das Rhodankupfer in ein Gemenge von Ferrocyaneisen und Schwefelkupfer



$$3\,Cu(CNS)_2 + 3\,Fe = Fe(CN)_2 . 2\,Fe(CN)_2 + 3\,CuS.$$

Das Gemenge behandelt man dann mit einem Alkali oder einer alkalischen Erde, um eine lösliche Ferrocyanverbindung zu erhalten.

Darstellung von Rhodansalzen. Nach A. Goldberg u. W. Siepermann (D. R. P. Nr. 87 813) kann man entspr. Pat. 83 454 (J. 1895, 552) an Stelle von freien Basen auch die Sulfide (auch Polysulfide, welche nur mehr Schwefel ergeben, als die einfachen Sulfide) oder Hydrosulfide derselben anwenden, wenn man saures schwefligsaures Ammoniak für die Bildung des Rhodansalzes benutzt. In diesem Falle wird man bei Ersatz der freien Basen durch die entsprechenden Sulfide die Hälfte des sonst nöthigen neutralen schwefligsauren Ammoniaks durch saures schwefligsaures Ammoniak ersetzen, während man bei Benutzung der Hydrosulfide sämmtliches neutrales schwefligsaures Ammoniak durch saures schwefligsaures Ammoniak ersetzen wird.

Zur Herstellung von Rhodansalzen wird nach Goerlich & Wichmann (D. R. P. Nr. 89811) entspr. Pat. 87 135 je 1 Mol. Nitrit und Schwefelkohlenstoff mit 2 Mol. Schwefelwasserstoff in einem geschlossenen Gefäss auf ungefähr 150° erhitzt.



$$XNO_2 + CS_2 + 2\,H_2S = XSCN + 3\,S + 2\,H_2O.$$

Es empfiehlt sich, die Stoffe nach obigen Mischungsverhältnissen in einem mit Rührvorrichtung versehenen Autoclaven auf ungefähr 150° zu erhitzen, bis das Manometer durch Druckverminderung das Ende der Reaction anzeigt. Die Reaction geht, wenn auch sehr langsam, schon bei geringeren Temperaturen vor sich. Der Schwefelwasserstoff wird entweder in den Autoclaven hineingepresst, oder man lässt ihn vorgängig durch die Nitritlösung absorbiren.

Darstellung von Rhodanverbindungen. Nach G. St. Albright uud J. Hood (D. R. P. Nr. 85 492) wird entspr. Pat. 81 116 (J. 1895, 551) Magnesia zur Aufnahme des bei der Reaction von Schwefelkohlenstoff auf Ammoniak auftretenden Schwefelwasserstoffes benutzt, dann trennt man den Schwefelwasserstoff von dem bei der ersten Operation gewonnenen Gemenge durch Kochen. Hierbei wird auch Magnesia in solcher Form gefällt, dass sie nach der Trennung vom Rhodansalz zur Wiederverwendung geeignet ist. (Z. angew. 1896, 171.)

Ferricyansalze. Nach G. Kassner (Arch. Pharm. 234, 330) ist die Verwendung des Ferricyankaliums bez. -natriums zu Oxydations- und Bleichzwecken so durchzuführen, dass man die wässerige Lösung dieses Salzes mit wenig mehr als der äquivalenten Menge kaustischen Alkalis versetzt und vor Licht geschützt sowie auch vor dem Zutritt von Kohlensäure auf die zu oxydirenden Stoffe wirken lässt, indessen nur bei Temperaturen bis höchstens 60°. Das Cyanid geht glatt in Ferrocyankalium über und dieses ist leicht wieder in Ferricyankalium zurückzuführen. Auch bei der Darstellung bez. Regenerirung dieses Salzes ist die Innehaltung der Temperaturgrenze von 60° anzuempfehlen. Sie erfolgt in der Weise, dass man am besten aufgeschlossenes, d. h. in $PbO_2 + 2\,CaCO_3$ zerlegtes Calciumplumbat mit Ferrocyankaliumlösung zusammenbringt und unter Umschütteln kohlensäurehaltige Gase ein-

leitet. Die potaschehaltige Ferricyankaliumlösung wird vom Schlamm ($2 CaCO_3 + PbO$) getrennt und nun entweder zur Krystallisation eingedampft, um festes Salz zu erhalten, wobei das gebildete Kaliumcarbonat in der Mutterlauge verbleibt, oder es wird die Lösung kaustisch gemacht zum Zwecke ihrer Benutzung als Oxydationsmittel. (Z. angew. 1896, 546.)

Bewerthung der ausgenutzten Gasreinigungsmasse. Nach F. Auerbach (J. Gasbel. 1896, 258) wäre es sehr wünschenswerth, wenn in der Bestimmung des Berlinerblaus in den Massen ein einheitliches Verfahren durchgeführt würde, da heute noch ganz unglaubliche Differenzen vorkommen. Von den drei in Betracht kommenden Methoden eignet sich am besten die Knublauch'sche dazu, da sie die einzige ist, welche direct das Ferrocyan in den Massen bestimmt. (Z. angew. 1896, 329.)

Die Herstellung von Cyaniden durch Erhitzen von Kohle und Potasche im Stickstoff- oder Ammoniakstrom ist nach J. T. Conroy (J. Chemical 1896, 8) nicht vortheilhaft; besser ist die gleichzeitige Verwendung von Stickstoff und Kohlenoxyd. Nach Hurter wird Rhodanid aus CS_2 und NH_3 nach der Gleichung $CS_2 + 4 NH_3 = NH_4 . CNS + (NH_4)_2S$ gebildet. Zur Beseitigung des durch den entstandenen Schwefelwasserstoff erzeugten starken Druckes setzt man dem Gemisch Kalk zu. Das Rhodanid wird durch Behandlung mit Eisen in Kaliumferrocyanid übergeführt.

Herstellung von Cyaniden. Nach H. N. Warren (Chem. N. 72, 40) erhält man durch Erhitzen von Natriumacetat mit Nitrit 30 Proc. Cyanid.

Aromatische Verbindungen.

Theerthioxen. Nach K. Keiser (Ber. deutsch. 1896, 2560) findet sich Thioxen gleich dem Xylol im Theer in mehreren Isomeren.

Cyclopentadien C_5H_6 aus Steinkohlentheer siedet nach G. Krämer und A. Spilker (Ber. deutsch. 1896, 552) bei 41° unter 760 mm Druck. Es geht leicht in die dimoleculare Verbindung $C_{10}H_{12}$ über, welche beim Erhitzen über den Siedepunkt wieder in Cyclopentadien zerfällt. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass auch in den hochsiedenden Petroleumfractionen derartige Körper angetroffen werden, und dass der zumal in Nord-Amerika und Russland geübte sog. Cracking-Process, der die Spaltung der schwerer verwerthbaren hochsiedenden Bestandtheile des Erdöls in niedriger siedende Leuchtöle bezweckt, zum Theil auch auf die Umwandlung derartiger polymolecularer in monomoleculare Verbindungen basirt. Es wird ferner darauf hingewiesen, dass die Producte der pyrogenen Zerzetzung vorzugsweise secundäre Rückbildungen aus den ursprünglich einfachen Spaltungsproducten sind. Methan, Aethylen, Acetylen, Formaldehyd, Ammoniak u. a. m. fügen sich zu poly-, vorzugsweise trimolecularen Verbindungen theilweise unter

Wasserstoffaustritt zusammen, welche dann in einer gewissen Gesetzmässigkeit unter weiterer Wasserstoffabspaltung zur Entstehung höhermolecularer Gebilde Anlass geben. So nur erklärt sich im Steinkohlentheer die Anwesenheit aller dieser durch den schrittweisen Austausch eines oder mehrerer Acetylen- gegen Phenylenmolecüle entstehenden Körperreihen.

Zum Reinigen von Thiophen haltigem Benzol wird nach Holler und Michel (Bull. chim. 15, 1065) mit Chloraluminium digerirt, dann wird destillirt, das Destillat mit Sodalösung gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Anscheinend werden dem Benzol ausser Thiophen auch noch andere Verunreinigungen entzogen. Ein so gereinigtes Benzol gibt weder die Indopheninreaction, noch bräunt es sich mit conc. H_2SO_4. (Vgl. J. 1895, 554.) — F. Heusler (Z. angew. 1896, 750) macht Bemerkungen dazu. (Vgl. S. 26.)

Benzolgewinnung durch Zerlegung flüssiger Kohlenwasserstoffe. Nach A. Nikiforoff (D. R. P. Nr. 85 884) wird der beim Destilliren von Naphta und dessen Rückständen gewonnene sog. „nützliche Theer", um daraus den grössere Mengen von Benzol enthaltenden „aromatischen Theer" zu gewinnen, bei einer höheren Temperatur und einem höheren Druck (ungefähr 2 Atm.) einer weiteren Zerlegung unterworfen. Zur Erreichung dieses Druckes dient der vorliegende Apparat. Die Fig. 148 zeigt einen Ofen im Schnitt mit den Retorten und der Druckregulirungsvorrichtung, Fig. 149 die Retorten mit der Druckregulirungsvorrichtung und dem Sammelgefässe im Schnitt, Fig. 150 den Zwischenflantsch mit einer Oeffnung in der Mitte behufs Druck-

Fig. 148.

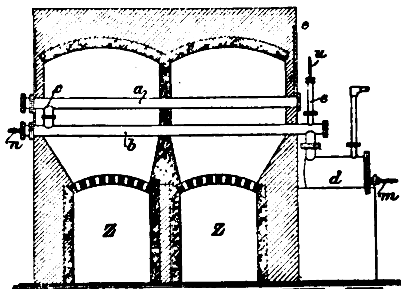
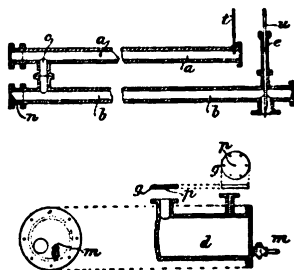


Fig. 149 und 150.



verminderung im Sammelgefäss und Aufrechterhalten des erforderlichen Druckes in den Retorten und eine Vorderansicht des Sammmelgefässdeckels. In dem Ofen *Z* befinden sich eine Anzahl Retorten, von denen je zwei über einander liegen. Diese beiden über einander liegenden Retorten *a* und *b* (Fig. 148 und 149) sind an einem Ende durch den Rohrstutzen *c* verbunden, und an dem anderen Ende schliesst sich an die Retorte *b* das Sammelgefäss *d* an. Zwischen den beiden Rohrstutzen der Retorte *b*

und des Sammelgefässes d ist der Vollflantsch g angebracht, in dessen Mitte sich eine kleine Oeffnung p befindet. Die Reinigung dieser Oeffnung p, welche sich leicht durch Russ u. s. w. verstopft, geschieht durch den in der Stopfbüchse e beweglichen Stift u; der in der Retorte b sich ansetzende Russ wird durch Oeffnen des Flantsches n entfernt. Die zu siedende Flüssigkeit gelangt unter einem Druck von ungefähr 2 Atm. durch die Röhre t in die erste Retorte a und aus dieser durch den Rohrstutzen c in die zweite Retorte b, und das aus letzterer austretende Gas und die Kohlenwasserstoffdämpfe gelangen durch die schmale Oeffnung des Flantsches g in das Sammelgefäss d. Durch diese Anordnung des mit der schmalen Oeffnung p versehenen Flantsches g wird erreicht, dass in den Retorten der erforderliche bezw. entsprechende Druck herrscht, trotzdem das Sammelgefäss d mit der Aussenluft in Verbindung steht.

Bestimmung von Thiophen in Benzol von G. Denigès (Bull. chim. 15, 1064) beruht auf Bildung der Verbindung von $SO_4(HgO)_3HgSC_4H_4$.

Bestimmung von Anilin und Toluidin. P. Dobriner und W. Schranz (Z. anal. 1895, 734) empfehlen die Titration mit Bromlauge nach Reinhardt; der Billigkeit halber verwenden sie aber ein Gemisch von Bromkalium und Salzsäure.

Gehaltsbestimmung von Benzidin und Tolidin geschieht nach W. Vaubel (Z. anal. 1896, 163) am besten mit Nitrit. Ausserdem dürfte der Schmelzpunkt maassgebend sein, der für Benzidin nicht unter 125°, für Tolidin nicht unter 120° liegen soll. Durch die alleinige Bestimmung mit Nitrit wird jedoch kein für die Fabrikation der Congofarbstoffe brauchbares Resultat erhalten, indem auch die im Benzidin und Tolidin noch als Verunreinigung enthaltenen Basen, die aus anderen Diphenylabkömmlingen bestehen und für die Reinheit der betreffenden Farbstoffe von Bedeutung sind, dadurch mit titrirt werden. Zur Bestimmung dieser Basen, deren Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen mit Naphtionsäure keine direct färbenden Baumwollfarbstoffe liefern, wird die salzsaure Lösung des Benzidins oder Tolidins mit Schwefelsäure oder einem wasserlöslichen Sulfat gefällt und die im Filtrat bleibende Base mit Nitrit bestimmt.

Verdampfungswärme von Benzol bestimmt D. Marshall und W. Ramsay (Phil. Mag. 41, 38) im Vergleich mit anderen Verbindungen (ber. auf 1 g und w bei 15°):

	Verdampfungswärme	Siedepunkt
Benzol	94,4 w	80,2
Toluol	86,8	110,8
Metaxylol	82,8	138,5
Wasser	536,6	100,0
Alkohol	216,5	78,2
Essigsäure	97,0	118,5

Aromatische Aldehydohydroxylamine erhalten die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. (D. R. P. Nr. 85198)

durch elektrolytische Reduction von aromatischen Nitroaldehyden. Es wurde bereits J. 1894, 421 gezeigt, dass bei der elektrolytischen Reduction von aromatischen Nitroverbindungen in concentrirter oder wenig verdünnter Schwefelsäure Amidophenole bezw. deren Derivate entstehen. Es wurde nun gefunden, dass bei der Anwendung von aromatischen Nitroaldehyden unter den gleichen Bedingungen nicht die erwarteten Aldehydoamidophenole, sondern Aldehydohydroxylamine bez. Derivate (Condensationsproducte) von diesen entstehen. 10 k m-Nitrobenzaldehyd werden in 150 k Schwefelsäure gelöst und in der im Pat. 75 260 und dessen Zusätzen beschriebenen Weise (Spannung des Stromes 4 bis 6 Volt, Stromstärke 1 Ampère, Dichtigkeit an der negativen Elektrode 6 bis 7 Ampère auf 1 qd, bei gewöhnlicher Temperatur) so lange der elektrolytischen Reduction unterworfen, bis in einer Probe kein unveränderter Nitroaldehyd mehr nachzuweisen ist. Beim Verdünnen mit dem mehrfachen Volumen Wasser scheidet sich ein farbloser, in Wasser unlöslicher Niederschlag ab, welcher ein Anhydroderivat des m-Aldehydophenylhydroxylamins $C_6H_4 <^{COH}_{NH(OH)}$ ist. Dasselbe ist identisch mit dem von Bamberger (Ber. 28, 250) bei der Reduction des m-Nitrobenzaldehyds mit Zinkstaub erhaltenen Körper. Es löst sich wie dieser in den üblichen organischen Solventien nicht auf und liefert bei der Oxydation mit Eisenchlorid den von Bamberger beschriebenen m-Nitrobenzaldehyd vom Schmelzpunkt 106°. — p-Nitrobenzaldehyd, in dem gleichen Mengeverhältniss in concentrirter Schwefelsäure gelöst, liefert unter den im obigen Beispiel beschriebenen Bedingungen ein Reductionsproduct, welches sich durch Zusatz von Wasser als orangegelber, in Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff unlöslicher Niederschlag abscheidet. Aus Nitrobenzol krystallisirt dasselbe in Form breiter orangegelber Nadeln, welche bei etwa 225° schmelzen. Die Verbindung reducirt Fehling'sche Lösung, ist nicht wie die vorige ein Anhydroderivat, sondern hat die Zusammensetzung eines Aldehydophenylhydroxylamins. Bei der Destillation mit wässerigem Eisenchlorid entsteht daraus in glatter Reaction p-Nitrosobenzaldehyd, welcher aus verdünntem Alkohol, in dem er mit grüner Farbe löslich ist, in Form gelblicher Blättchen vom Schmelzpunkt 136° krystallisirt. — Analog verhalten sich andere Nitroaldehyde der aromatischen Reihe. — Die Aldehydohydroxylamine bez. deren Derivate sollen zur Darstellung von Farbstoffen oder pharmaceutischen Producten Verwendung finden.

Zur Darstellung von Benzoësulfonimiden löst man nach F. v. Heyden Nachf. (D. R. P. Nr. 85 491) Toluolsulfonamid in Alkali oder Erdalkali auf. Die so hergestellte Lösung von Toluolsulfonamidnatrium oder -kalium oder -calcium oder -baryum wird elektrolysirt. Man richtet die Widerstands- und sonstigen Stromverhältnisse so ein, dass an der Sauerstoff-Elektrode möglichst wenig oder gar kein Sauerstoff entweicht, so dass dieser möglichst vollständig zur Oxydation

des Elektrolyten ausgenutzt wird. Von Zeit zu Zeit muss man der elektrolysirten Lösung etwas Alkali oder Erdalkali zusetzen, um das Ausfallen von freiem Amid zu verhindern, welches aus seinen Salzen durch die aus der Luft absorbirte bezw. durch die bei der Elektrolyse nebenbei entstehende Kohlensäure ausgefällt wird. Nach Beendigung der Eletrolyse wird die Lösung mit Salzsäure versetzt, der entstehende Niederschlag abfiltrirt und behufs Trennung des entstandenen Benzoësulfonimids von unverändertem Toluolsulfonamid mit Sodalösung neutralisirt. Amid bleibt ungelöst, das Benzoësulfonimid geht als Salz in Lösung und kann aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder ausgefällt werden. — Enthält das der Elektrolyse unterworfene Toluolsulfonamid ausser ortho- auch para-Amid, so ist das erhaltene Benzoësulfonimid durch p-Sulfaminbenzoësäure verunreinigt. Unterwirft man statt des o-Toluolsulfonamids dessen Nitrosubstitutionsproducte der elektrolytischen Oxydation, so erhält man die Nitrobenzoësulfonimide. Die Stromverhältnisse wechseln selbstverständlich je nach den benutzten Zellen und nach Zusammensetzung des Zelleninhalts. Das Verfahren sei durch folgende Beispiele erläutert:

1. V = 4, A = 40. Positive Elektrodenfläche E_+ = 70 × 62 mm, mithin die Stromdichte an der Anode D_a = 9216 (bezogen auf 1 qm); negative Elektrodenfläche E_- = 58 × 80 mm, also D_k = 8620.

2. V = 4, A = 42. E_+ = 85 × 90 mm, also D_a 5490; E_- = 65 × 75 mm, also D_k = 8615. Der Anodenraum enthielt bei beiden Beispielen 10proc. Orthotoluolsulfonamidnatronlösung mit 2 g NaOH Ueberschuss für 100 cc Lösung, der Kathodenraum 15proc. Potaschelösung.

3. Eine Lösung von Paranitroorthotoluolsulfonamid bei V = 6, A = 50, E_+ = 65 × 72 mm, E_- = 80 × 65 mm lieferte nach Trennung von unverändertem Amid Nitrobenzoësulfonimid vom Schmelzpunkt 209°.

Darstellung von Benzoësäure bezw. Benzaldehyd aus Benzotrichlorid bezw. Benzalchlorid. Nach P. Schultze (D. R. P. Nr. 85 493) beschickt man eine verbleite Destillirblase, welche mit Dampfheizung versehen ist, z. B. mit 60 k technischem Benzotrichlorid von 36 bis 39° B., erwärmt auf 25 bis 30° mit indirectem Dampf, fügt z. B. 20 g Eisenpulver hinzu, lässt 1/4 bis 1/2 Stunde stehen und füllt 12 k Wasser ein. Mit mässig gespanntem indirectem Dampf erhitzt man allmählich auf 90 bis 95°. Der sich entwickelnde Chlorwasserstoff wird in Wasser condensirt. Nach etwa 10 Stunden fällt man mit Kalkmilch, aus 9 bis 10 k Kalk bereitet, und destillirt mit directem Dampf den Benzaldehyd ab. Die gesammte Operation dauert 20 bis 24 Stunden. — Will man Zeit ersparen, so verzichtet man auf den sich entwickelnden Chlorwasserstoff, indem man von Anfang an Kalkmilch zugibt. Man mischt z. B. 200 k Kalkmilch aus 34 k Kalk mit den angegebenen Mengen technischem Benzotrichlorid und Eisen in einer offenen, nur mit directer Dampfheizung versehenen Destillirblase, erhitzt mit schwachem directem Dampf auf 50° und stellt alsdann den Dampf ab. Die Temperatur steigt nun von selbst in Folge der Reactionswärme schnell bis zum Eintreten schwacher Destillation von Wasser und einem Roh-Benzaldehyd

von 1,1 spec. Gewicht. Der ursprünglich breiige Blaseninhalt ist in sehr kurzer Zeit dünnflüssig und fast klar geworden. Das erwähnte erste Destillat fängt man besonders auf. Wenn die Temperatur constant ist, was innerhalb einer Viertelstunde nach dem Steigen geschieht, destillirt man mit directem Dampf den Benzaldehyd ab. Die gewonnene Lösung des Kalkbenzoats zersetzt man mit Salzsäure. Die Destillirblase wird hier für die gesammte Operation nur 9 bis 10 Stunden in Anspruch genommen. — Den aus mehreren Operationen gesammelten Roh-Benzaldehyd von 1,1 spec. Gew. (jede Operation gibt ungefähr 1 k) erhitzt man mit wenig Wasser in einer mit verbleitem Helm versehenen gusseisernen Destillirblase oder in einer Destillirblase aus anderem Gut unter Beifügung geringer Mengen von Eisen oder seiner Verbindungen, wodurch die Umsetzung des mitgerissenen, in jenem Roh-Benzaldehyd noch enthaltenen Benzotrichlorids bezw. Benzalchlorids in Benzoësäure und Benzaldehyd bewirkt wird, während ein technischer Benzaldehyd vom spec. Gew. 1,055 (Handelswaare 1,055 bis 1,060) unter schwachen Dämpfen von Chlorwasserstoff überdestillirt. Den auf diese Art gewonnenen Benzaldehyd schüttelt man mit Sodalösung und entwässert ihn. Oder man fügt das erwähnte erste Destillat der nächsten Operation bei.

Zur Trennung von Gemengen primärer aromatischer Basen der Anilinreihe wird nach Angabe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 87615) Formaldehyd in einer der vorhandenen, ein Methanderivat gebenden Base entsprechenden Menge auf die wässerige Lösung der salzsauren Basen in der Wärme einwirken gelassen und die so entstehende Methanbase von dem durch Formaldehyd nicht veränderten Antheil des Basengemenges durch Destillation mit Wasserdampf getrennt. — Zur Trennung von o- und p-Toluidin werden 100 k eines Gemenges von 60 Proc. o-Toluidin und 40 Proc. p-Toluidin (welches etwa dem technichen Rohtoluidin entspricht) in der erforderlichen Menge Salzsäure und etwa 3 bis 4 hl Wasser aufgelöst, hierauf fügt man 21 k Formaldehyd von 40 Proc. hinzu und erhitzt einige Stunden auf 70 bis 100°. Nun wird mit Alkali übersättigt und mit Wasserdampf destillirt. Es destillirt reines p-Toluidin, während Diamidodi-o-tolylmethan (Schmp. 149°) zurückbleibt. — Zur Trennung von p-Xylidin und as-m-Xylidin werden 100 k eines Gemenges von 60 Proc. as-m-Xylidin ($NH_2 : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 4$) und 40 Proc. p-Xylidin (wie es etwa dem technischen Rohxylidin entspricht) in der erforderlichen Menge Salzsäure und 3 bis 4 hl Wasser gelöst, hierauf werden 12,4 k Formaldehyd (40 Proc.) hinzugefügt und einige Stunden auf 70 bis 100° erwärmt. Die Weiterverarbeitung erfolgt wie im ersten Beispiel; man erhält einerseits Diamidodi-p-xylylmethan (Schmp. 140 bis 141°) und andererseits reines as-m-Xylidin. — Ebenso kann man verfahren, wenn es sich um die Trennung von Anilin und p-Toluidin, Anilin und as-m-Xylidin, o-Toluidin und as-m-Xylidin, p-Xylidin und p-Toluidin handelt.

Zur Darstellung von p-Amidobenzylanilin werden von denselben Farbwerken (D. R. P. Nr. 87934) in einem geräumigen Scheidetrichter 550 k Anilin mit 75 k Formaldehyd (40proc.) vermischt; die Masse erwärmt sich alsbald beträchtlich und trübt sich durch Wasserabscheidung. Nach 24 bis 48 Stunden zieht man das Oel, welches eine Lösung von Anhydroformaldehydanilin in Anilin darstellt, von dem Wasser ab, bringt es in einen mit Rührwerk versehenen Kessel und trägt nun unter beständigem Rühren langsam 275 k gepulvertes salzsaures Anilin ein. Hierbei sorgt man durch entsprechende Kühlung dafür, dass die Temperatur des Gemenges $+15^0$ nicht wesentlich übersteigt. Die Masse färbt sich schwach gelblich, wird allmählich zähflüssig und erstarrt endlich zu einem Krystallbrei. Man trägt dieselbe nun in überschüssige verdünnte Natronlauge, zieht das ausgeschiedene Oel ab und destillirt im Wasserdampfstrom. Das unverbrauchte Anilin destillirt ab, während p-Amidobenzylanilin zurückbleibt. — Das p-Amidobenzylanilin stellt ein zähflüssiges Oel dar, kaum löslich in Wasser, leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, nicht unzersetzt destillirbar und bisher nicht krystallisirbar. Beim Erwärmen mit Anilin und salzsaurem Anilin oder mit einer wässerigen Lösung von salzsaurem Anilin, ja schon mit verdünnter Salzsäure lagert es sich in Diamidodiphenylmethan um. — Eine verdünnte Lösung von p-Amidobenzylanilin in Salzsäure, zweckmässig mit etwas Aether überschichtet, zeigt auf Zusatz von etwas Chlorkalklösung eine rein grüne Färbung. — Das p-Amidobenzylanilin findet Verwendung zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen, sowie von Farbstoffen aus der Gruppe des Thiochromogens.

Darstellung von Mandelsäure-Nitril nach Chemische Fabrik vorm. Hofmann & Schoetensack (D. R. P. Nr. 85230). Aus technischem Benzaldehyd wird durch Schütteln mit einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit oder Kaliumbisulfit die Bisulfitverbindung des Benzaldehyds dargestellt. Diese wird abgepresst, durch Waschen mit Alkohol gereinigt und mit Wasser zu einem gleichmässigen dünnen Brei verrührt. Zu diesem Brei setzt man auf einmal etwas mehr als die berechnete Menge einer concentrirten Lösung von Cyankalium und rührt gut um. Die Bisulfitverbindung geht schnell in Lösung und es scheidet sich sofort das Nitril der Mandelsäure als gelbes Oel ab. Das Oel wird möglichst schnell von der wässerigen Lauge getrennt und mit Salzsäure in Mandelsäure übergeführt:



$$C_6H_5CHO.KHSO_3 + KCN = C_6H_5CH(OH).CN + K_2SO_3.$$

Zur Darstellung von Diäthyldiamidodioxyditolylmethan werden vom Farbwerk Mühlheim vorm. Leonhardt & Cp. (D. R. P. Nr. 84988) 15 k reines Monoäthyl-m-amidokresol in 3 hl Wasser und 10 *l* Natronlauge von 30 Proc. warm gelöst, die Lösung mit 3,7 k einer Formaldehydlösung von 40 Proc. versetzt und allmählich zum Kochen erhitzt. Wenn der Formaldehydgeruch verschwunden ist, fällt man mit Essigsäure zunächst etwaige Verunreinigungen, hierauf aus

dem etwas abgekühlten, klaren Filtrat das gebildete Diäthyldiamidodioxyditolylmethan aus. (Vgl. J. 1891, 720.)

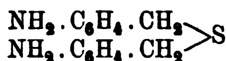
Zur Darstellung von p-Amidobenzaldehyd wird nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 89601) p-Hydroxylaminbenzylalkohol mit Lösungsmitteln erhitzt. 20 k salzsaurer p-Hydroxylaminbenzylalkohol werden mit 4 hl Wasser und 20 k Ammoniak unter Rückfluss etwa 20 Stunden gekocht. Die Lösung wird alsdann von etwa gebildetem Harz abfiltrirt und stark eingedampft. Dabei scheidet sich Anhydro-p-amidobenzaldehyd als sandiges gelbes Pulver ab, welches abgepresst und getrocknet wird. — 100 k p-Hydroxylaminbenzylalkohol (freie Base) werden mit 20 hl Wasser im „Kocher" 12 Stunden einem Druck von 5 bis 6 Atm. ausgesetzt, indem man das Rührwerk beständig im Gange erhält. Alsdann drückt man heiss durch eine Filterpresse. Das Filtrat wird auf Pfannen zur Trockne gebracht, wobei man den Aldehyd in der oben angegebenen Form erhält. Handelt es sich nicht um Gewinnung des Aldehyds selbst, so kann man auch so verfahren, dass man in das Filtrat 100 k Anilinsalz einrührt und erkalten lässt. Die Mischung erstarrt alsdann zu einem Brei rothgelber Nadeln, welche das salzsaure Salz des Anilids des p-Amidobenzaldehyds darstellen.

Nitro-p-amidobenzaldehyd erhält man nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 89244) durch Nitrirung der aus Para-Amidobenzaldehyd und primären aromatischen Aminen erhältlichen Benzylidenverbindungen vom Typus $NH_2C_6H_4CH:NR$. — 19,6 k p-Amidobenzylidenanilin werden in 200 k Schwefelsäure von 66° B. gelöst. Die Temperatur kann dabei auf 30 bis 40° steigen, ohne dass dadurch eine Spaltung der Verbindung erfolgt. In diese Lösung lässt man unter guter Kühlung 50,4 k Mischsäure von 25 Proc. HNO_3 einlaufen, wobei die Temperatur möglichst nicht über 5 bis 6° steigen soll. Die dunkelbraune Lösung wird nach vollendeter Nitrirung in Eiswasser eingerührt. Dabei scheidet sich der neue Aldehyd in gelben Flocken aus, welche abfiltrirt, ausgewaschen, gepresst und getrocknet werden. Die Ausbeute ist quantitativ. — Mit demselben Erfolg können die Benzylidenverbindungen aus p-Amidobenzaldehyd und anderen primären aromatischen Basen oder Nitraminen zur Nitrirung verwendet werden. Am Resultat wird ebenso wenig etwas geändert, wenn die Schwefelsäure von 66° B. durch Monohydrat und die Nitrirsäure durch Kali- oder Natronsalpeter ersetzt werden. — Technisch wichtig ist die Fähigkeit des neuen Aldehyds, mit primären, secundären und tertiären aromatischen Basen Leukoverbindungen der Triphenylmethanreihe zu bilden. So entsteht z. B. bei der Condensation des Aldehyds mit Dimethylanilin eine Leukobase, welche aus Benzol-Alkohol in rothbraunen Nadeln vom Schmelzpunkt 202° krystallisirt; sie liefert mit Bleisuperoxyd oxydirt einen grünen Farbstoff, ihr Reductionsproduct einen reinblauen Farbstoff von hohem technischen Werth.

Darstellung aromatischer Hydroxylaminverbindungen geschieht nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 89978) durch

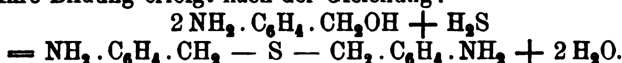
Reduction der Nitroverbindungen mit Zinkstaub in Gegenwart von Ammoniaksalzen. In eine Bütte mit Rührwerk wird eine Lösung von 6 k Salmiak in 3 hl Wasser gebracht, 12,3 k Nitrobenzol zugefügt und in Suspension erhalten. Alsdann werden bei einer 15° nicht übersteigenden Temperatur 16 k Zinkstaub allmählich eingetragen, wobei die Selbsterwärmung durch Kühlen gemässigt wird. Nach dem Verschwinden des Nitrobenzolgeruches erhält man durch Abfiltriren von dem weissen voluminösen Zinkoxyd eine wässerige Hydroxylaminlösung, welche man sofort weiter verarbeiten kann. Bei genauem Arbeiten enthält das Filtrat ausser Salmiak lediglich eine dem angewandten Nitrobenzol äquivalente Menge Phenylhydroxylamin ohne Beimengung von Anilin. Man controlirt dies durch Zusatz einiger Tropfen Chromsäuregemisch zu einer Probe der filtrirten Reductionsflüssigkeit. Bei Gegenwart auch nur von Spuren von Anilin entstehen dunkelgrüne Flocken von Anilinschwarz, während eine anilinfreie Hydroxylaminlösung nicht gefärbt wird, sondern sofort krystallisirtes Nitrosobenzol abscheidet. An Stelle von Salmiak kann ohne Beeinträchtigung des Erfolges schwefelsaures oder kohlensaures Ammoniak angewendet werden, wogegen salpetersaures Ammoniak träge und kaustisches Ammoniak überhaupt nicht wirksam ist. — 13,7 k o-Nitrotoluol werden in einer Lösung von 7 k schwefelsaurem Ammoniak in 3 hl Wasser durch allmähliche Zugabe von 140 k Zinkstaub reducirt. Die Reduction vollzieht sich zwischen 15 bis 20° innerhalb 5 Stunden. Durch Abfiltriren des Zinkoxydes gewinnt man eine Lösung von o-Tolylhydroxylamin. Mit Chromsäuregemisch liefert diese das o-Nitrosotoluol vom Schmelzpunkt 72°. — 16,7 k o-Nitrobenzoësäure werden in der äquivalenten Menge Soda, 5,3 k und 4 hl Wasser gelöst, zu der Lösung 5 k Salmiak hinzugefügt und mit 14 k Zinkstaub reducirt. Aus der durch Filtriren von Zinkoxyd befreiten Hydroxylaminlösung kann die o-Hydroxylaminbenzoësäure durch Ansäuern und Aussalzen gewonnen werden. Dieselbe reducirt Fehling'sche Lösung, krystallisirt in Nadeln, welche in Aether und Wasser löslich sind, und schmilzt unter Zersetzung bei 119°.

Darstellung schwefelhaltiger Basen. Nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 87 059) werden p-Amidobenzylalkohol und seine Homologen durch Schwefelwasserstoff in eine schwefelhaltige Base übergeführt. Es ist dabei belanglos, ob man von dem im Patent 83 544 beschriebenen wasserlöslichen p-Amidobenzylalkohol oder von den daselbst genannten Anhydroverbindungen des p-Amidobenzylalkohols und seiner Homologen ausgeht; in allen Fällen entstehen analog zusammengesetzte Basen, deren Constitution durch die allgemeine Formel $\begin{matrix} R.CH_2 \\ R.CH_2 \end{matrix}\!\!>S$ auszudrücken ist; R bedeutet hierin den Rest einer aromatischen Base. Beispielsweise würde der Base aus dem p-Amidobenzylalkohol die Constitutionsformel



$$\begin{matrix} NH_2.C_6H_4.CH_2 \\ NH_2.C_6H_4.CH_2 \end{matrix}\!\!>S$$

zukommen, und diese demgemäss als Diamidodibenzylsulfid aufzufassen sein. Ihre Bildung erfolgt nach der Gleichung:



$$2\,NH_2.C_6H_4.CH_2OH + H_2S$$
$$= NH_2.C_6H_4.CH_2 - S - CH_2.C_6H_4.NH_2 + 2\,H_2O.$$

12,3 k wasserlöslicher Amidobenzylalkohol oder dessen in Wasser unlösliche Modification werden in 120 *l* Wasser und 15 k Salzsäure von 25 Proc. gelöst. In die auf 80 bis 100° erwärmte Lösung wird unter beständigem Rühren Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die Anfangs ziemlich stark gelbe Färbung der Lösung verschwunden ist. Von etwa ausgeschiedenen Verunreinigungen wird hierauf abfiltrirt und die neue Base mit Alkali ausgefällt, filtrirt, gewaschen und getrocknet. Solche geschwefelte Alkoholderivate entstehen allgemein, so oft die Bedingungen zur Bildung von p-Amidoalkoholen bezw. deren Anhydroverbindungen einerseits und von Schwefelwasserstoff andererseits vorhanden sind. Sie finden Verwerthung zur Herstellung von Farbstoffen.

Geschwefelte Basen erhält man nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 86 096) durch Kochen der Diamidoverbindungen mit Schwefel. 10,8 k m-Phenylendiamin werden in ungefähr 80 k Spiritus gelöst und mit 6,4 k Schwefel am Rückflusskühler gekocht. Alsbald beginnt die Reaction unter starker Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Sobald diese aufhört (nach 5 bis 6 Stunden), ist die Reaction zu Ende. Der Alkohol wird nun abdestillirt, der ölige Rückstand mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und filtrirt. Aus dem Filtrat wird mit Soda die neue Base als ein grüngelber Niederschlag ausgefällt. Dieselbe ist in Wasser vollkommen unlöslich, auch die meisten organischen Lösungsmittel nehmen sie nur wenig auf, verhältnissmässig leicht löst sie sich dagegen in Eisessig, Aceton oder Essigäther. Aus einer Mischung von Aceton und Alkohol krystallisirt sie in schönen, grüngelb gefärbten prismatischen Nadeln, die bei ungefähr 73° schmelzen. Mit Säuren bildet diese neue Schwefelbase wohl charakterisirte Salze, von denen das Chlorhydrat sehr leicht, das Sulfat aber nur schwer in Wasser löslich ist.

Aromatische Nitrosulfochloride erhält man nach F. v. Heyden Nachf. (D. R. P. Nr. 89 997) durch Behandlung aromatischer Nitrokörper mit Schwefelsäurechlorhydrin, am besten mit 2 Mol. oder mehr, in der Wärme. 75 k Nitrobenzol werden mit 150 k Schwefelsäurechlorhydrin gemischt. Die Mischung wird durch indirecten Dampf erhitzt, bis die Entwickelung von Salzsäuregas beendet ist. Die flüssige Reactionsmasse wird auf Eis gegossen, welches dabei schmilzt. Das Nitrobenzolsulfochlorid bleibt ungelöst zurück, wird abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Die wässerige Mutterlauge enthält neben Schwefelsäure noch etwas Nitrobenzolsulfosäure, welche auf bekannte Weise in das Natriumsalz umgewandelt werden kann, woraus durch Behandlung mit Mineralsäurechloriden noch etwas Nitrobenzolsulfochlorid gewonnen wird. — Wendet man an Stelle des Nitrobenzols o- und p-Nitrotoluol, Nitro-m-xyol ($CH_3 : CH_3 : NO_2 = 1 : 3 : 6$), m-Clornitrobenzol an, so erhält man folgende Chloride:

Nitrotoluolsulfochlorid ($CH_3 : NO_2 : SO_2Cl = 1 : 2 : 4$),
Nitrotoluolsulfochlorid ($CH_3 : NO_2 : SO_2Cl = 1 : 4 : 2$),
Nitroxylolsulfochlorid ($CH_3 : CH_3 : SO_2Cl : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 6$) und
Chlornitrobenzolsulfochlorid [$Cl : NO_2 : SO_2Cl = 1 : 3 : (5 ?)$].

Diese Nitrosulfochloride finden in der Industrie Verwendung als Zwischenproducte zur Herstellung weiterer chemischer Producte.

Darstellung von m-Nitranilinsulfosäure und Homologen geschieht nach R. Nietzki (D. R. P. N. 86 097) mittels Alkalisulfit leicht, so dass eine Nitrogruppe zur Amidogruppe reducirt wird, während gleichzeitig eine Sulfogruppe in den Kern tritt. Es wird mithin nach folgendem Schema:



$$C_6H_4(NO_2)_2 + (H_2SO_3)_3 = HSO_3C_6H_3\left\langle{NH_2 \atop NO_2}\right. + (H_2SO_4)_2$$

eine Monosulfosäure des m-Nitranilins gebildet. — In einem mit Rührer versehenen Kessel wird eine Lösung, welche 5 k neutrales Natriumsulfit in 20 bis 25 *l* Wasser enthält, erwärmt und unter lebhaftem Rühren 1,68 k m-Dinitrobenzol in kleinen Posten eingetragen. Sobald das Dinitrobenzol schmilzt, beginnt eine lebhafte Reaction, welche meistens ein weiteres Erhitzen überflüssig macht. Nach einiger Zeit hat sich alles zu einer klaren gelbbraunen Flüssigkeit gelöst, welche auf Zusatz von 2,5 bis 3 k roher Salzsäure zur heissen Lösung die neue Säure in gelblichen Nadeln abscheidet. — 1,82 k Dinitrotoluol ($\overset{1}{CH_3} . \overset{2}{NO_2} . \overset{4}{NO_2}$) werden wie im obigen Beispiel in eine Lösung von 5 k neutralem Natriumsulfit in 20 *l* Wasser und 2 bis 3 *l* Weingeist eingetragen und im übrigen wie oben verfahren. Die Reaction erfolgt hier weniger leicht und glatt wie beim Dinitrobenzol. Die m-Nitranilinsulfosäure bildet in reinem Zustande fast farblose, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche, nicht unzersetzt schmelzbare Nadeln. Sie löst sich leicht in freien kohlensauren sowie essigsauren Alkalien. Durch salpetrige Säure wird sie in eine sehr schwer lösliche Diazoverbindung verwandelt.

Zur Darstellung von p-Amidobenzaldehyd, sowie im Kern substituirten p-Amidobenzaldehyden soll man nach J. R. Geigy & Cp. (D. R. P. Nr. 86 874) p-Nitrotoluol oder ein Substitutionsderivat desselben mit einer Lösung von Schwefel in wässerig alkoholischer Natron- oder Kalilauge, wässerig alkoholischem Schwefelnatrium oder -kalium oder rauchender Schwefelsäure erhitzen. — Zur Darstellung von p-Amidobenzaldehyd werden 12 k Schwefelblumen bis zur vollständigen Lösung mit 20 k Natron und 160 k Wasser unter Rückfluss gekocht, hierauf 20 k p-Nitrotoluol und 80 *l* Sprit zugefügt und bis zum Verschwinden des Nitrotoluols, d. h. etwa eine Stunde lang weiter gekocht. Alsdann wird der Alkohol, sowie entstandenes p-Toluidin mit Wasserdampf abgetrieben und der erkalteten, rückständigen Lösung in einem Schüttelapparat durch Aether der gebildete Aldehyd entzogen. Nach Abdestilliren des Aethers bleibt der Aldehyd als bald

krystallinisch erstarrendes Oel zurück. Die in Wasser anfänglich löslichen Krystalle verwandeln sich nach kurzer Zeit in ein gelbes unlösliches Polymerisationsproduct. Letzteres, wie auch der lösliche Aldehyd liefert mit Mineralsäuren dunkelrothe Salze eines Condensationsproductes, das beim Kochen mit Wasser unter Zerfall in Aldehyd und Säure mit gelblicher Farbe in Lösung geht, beim Erkalten der Lösung aber sofort in rothen Kryställchen sich wieder abscheidet. — o-Chlor-p-amidobenzaldehyd erhält man, wenn im vorigen Beispiel das Nitrotoluol durch o-Chlor-p-nitrotoluol ersetzt wird. Nach dem Abtreiben des Alkohols und des nebenbei gebildeten o-Chlor-p-toluidins lässt sich der in Wasser schwer lösliche Chloramidobenzaldehyd aus der rückständigen erkalteten Lösung einfach abfiltriren. Wird er in sehr verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung kochend mit Soda neutralisirt, so krystallisirt er beim langsamen Erkalten in langen gelblichen Nadeln aus, die bei 147° schmelzen.

Nach dem ferneren Pat. 87 255 werden zur Darstellung von p-Amido-m-toluyl-aldehyd 12 k Schwefelblumen bis zur vollständigen Lösung mit 20 k Natron und 80 k Wasser unter Rückfluss gekocht, hierauf 20 k a-Nitro-m-xylol und 80 *l* Sprit zugefügt und bis zum Verschwinden des Nitroxylols, d. h. etwa 6 bis 8 Stunden, die Lösung im Sieden erhalten. Alsdann wird der Alkohol sowie nebenbei entstandenes Xylidin mit Wasserdampf abgetrieben, worauf aus der rückständigen Lösung nach dem Erkalten der gebildete Amidoaldehyd in noch mit etwas Harz vermischten Krystallblättchen sich abscheidet. Zur Reinigung werden die Krystalle in mit Wasser verdünntem Natriumbisulfit gelöst und aus der vom Harz abfiltrirten Lösung der Amidoaldehyd durch Natronlauge in unlöslicher, wahrscheinlich polymerer Form als gelber Niederschlag ausgefällt. Im krystallisirten Zustand schmilzt derselbe bei 92°.

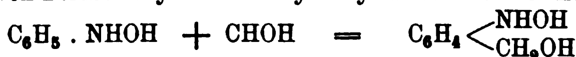
Zur Darstellung der Benzaldehyd-o-sulfosäure werden nach Geigy & Cp. (D. R. P. Nr. 88 952) die Orthohalogenderivate des Benzaldehyds, besonders Orthochlorbenzaldehyd mit Lösungen von neutralen Salzen der schwefligen Säure in geschlossenem Gefäss auf höhere Temperatur erhitzt. 50 *l* 40proc. Natriumbisulfitlösung werden mit 150 *l* Wasser verdünnt, mit Natronlauge genau neutralisirt und hierauf mit 20 k Orthochlorbenzaldehyd in einem Autoclaven während 8 Stunden auf 190 bis 200° (Temperatur des Oelbades) erhitzt. Der Druck im Innern braucht 8 Atm. nicht zu überschreiten. Nach Oeffnen des Autoclaven werden der Lösung 13 k Schwefelsäure zugefügt und durch Kochen die überschüssige schweflige Säure, sowie Spuren von unverändertem Chloraldehyd abgetrieben. Die restirende Lösung enthält nun, nachdem sie nach Erkalten noch von einigen Flocken o-Chlorbenzoësäure abfiltrirt worden, neben Glaubersalz die gesuchte o-Benzaldehydsulfosäure und kann direct zur Farbstoffdarstellung verwendet werden. Wird die Lösung mit Soda neutralisirt und zur Trockne eingedampft, so lässt sich dem rückständigen Salzgemisch durch Auskochen mit Sprit das Natriumsalz der Benzaldehydorthosulfosäure in reinem

Zustande entziehen. Nach Eindampfen der filtrirten alkoholischen Lösung erhält man es als ein in Wasser ungemein leicht lösliches weisses Krystallpulver. Eine nicht zu verdünnte Lösung von ihm, mit Chlorbaryum versetzt, scheidet nach einigen Augenblicken in Form eines schweren krystallinischen Niederschlages das Baryumsalz der Benzaldehydorthosulfosäure ab. Letztere konnte bis jetzt aus ihrem Baryumsalz durch dessen genaues Zerlegen mit verdünnter Schwefelsäure und Eindampfen der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Lösung in ihrem freien Zustand nur in Form eines dicklichen Syrups erhalten werden. Ihre wässerige Lösung oder die angesäuerte Lösung ihrer Salze scheidet mit salzsaurem Phenylhydrazin versetzt das Hydrazon der Benzaldehydsulfosäure in Form eines voluminösen Niederschlages gelber Krystallnädelchen ab. Mit Fuchsinschwefligersäure zusammengebracht, tritt in Kurzem starke Rothviolettfärbung auf. — Analog dem o-Chlorbenzaldehyd lassen sich auch o-Brom- und o-Jodbenzaldehyd in die o-Benzaldehydsulfosäure überführen, doch bietet deren Verwendung keinen Vortheil.

Chinolin und Chinolinabkömmlinge erhält man nach Ch. A. Knueppel (D. R. P. Nr. 87 334) durch Einwirkung von Arsensäure (bez. Metaarsensäure oder Arsenpentoxyd), Glycerin und conc. Schwefelsäure auf Anilin und dessen Derivate, sowie auf Naphtylamin und Anthramin und deren Derivate. Die Ausbeute ist in den meisten Fällen eine sehr gute, dabei verläuft die Reaction glatt und fast ohne Harzbildung, während bei der bisherigen Methode die Harzbildung im Uebermaasse auftritt und die Ausbeute eine äusserst geringe ist. — Zur Herstellung des Chinolin werden 50 g Anilin, 76 g Arsensäure, 150 g Glycerin (in offener Schale auf 170° erhitztes) und 150 g conc. Schwefelsäure (66° B.) auf dem Sandbade am Rückflusskühler bis zum Eintritt der Reaction erhitzt und nach Beendigung derselben noch etwa $2^1/_2$ Stunden in mässigem Sieden erhalten. Hierauf wird mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge übersättigt und das Chinolin nebst etwa unangegriffenem Anilin im Wasserdampfstrome überdestillirt. Das Destillat versetzt man mit Salzsäure im Ueberschuss, fügt dann Natriumnitrit hinzu, bis der Geruch nach salpetriger Säure auch beim Umschütteln bleibt, und kocht, bis alles Diazobenzol zerstört ist. Hierauf übersättigt man nochmals mit Natronlauge, destillirt das Chinolin mit Wasserdampf über und extrahirt das Destillat mit Aether. (Z. angew. 1896, 362.) — Für Dioxy-β-anthrachinolinchinon (Alizarinblau) werden in einem etwa 2 *l* fassenden Kolben 17 g Arsensäure in 150 g conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade gelöst und nach dem Abkühlen zu der klaren Lösung 45 g Glycerin gebracht. Den Kolben stellt man hierbei in ein Gefäss mit kaltem Wasser und schüttelt seinen Inhalt gut durcheinander, wobei Erhitzung zu vermeiden ist. Hierauf bringt man in den Kolben nach und nach 30 g β-Amidoalizarin und schüttelt gut durcheinander, wobei zum Schluss die ganze Masse zu einem röthlichen festen Brei erstarrt. Man erwärmt nun am Rückflusskühler langsam im Oelbade bis 105° und behält diese Temperatur etwa $^3/_4$ bis 1 Stunde bei,

während welcher Zeit der feste Brei allmählich sich erweicht. Der weiche Brei wird nun nochmals vorsichtig durcheinander geschüttelt und die Temperatur langsam auf 110° gesteigert. Die Reaction beginnt schon bei 108° und verläuft auf diese Weise sehr gelinde und gleichmässig. Die Flüssigkeit erhitzt sich während der Reaction nur unbedeutend. Nach Beendigung der ersten lebhafteren Reaction, während welcher der Brei in eine dunkelrothe Flüssigkeit übergeht, lässt man den Kolben noch längere Zeit im Oelbade bei etwa 110°, bis die Bläschenbildung auf der Oberfläche der Flüssigkeit fast vollständig verschwunden ist, giesst dann die Flüssigkeit in kaltes Wasser und rührt einige Male kräftig um. Der Niederschlag wird nach dem Erkalten abfiltrirt, viermal gut mit sehr verdünnter Schwefelsäure ausgekocht (es wurde hierzu eine Schwefelsäure gebraucht, welche 100 cc der käuflichen reinen conc. [etwa 96 Proc.] Schwefelsäure auf etwa 6 *l* Wasser enthielt) und mittels Heisswassertrichters filtrirt. Aus dem heissen Filtrat scheidet sich das schwefelsaure Alizarinblau bald krystallinisch aus und sammelt sich am Boden des Gefässes als schwerer brauner Niederschlag. Der Niederschlag wird abfiltrirt und anhaltend bis zur neutralen Reaction gewaschen. Hierbei wird das schwefelsaure Blau zersetzt, und es hinterbleibt das freie Alizarinblau auf dem Filter als ein blauer Teig. Zur weiteren Reinigung des Blaus wird es mit Wasser vermischt und Borax hinzugefügt, bis die Flüssigkeit bräunlichviolett erscheint. Es wird abermals abfiltrirt und der blaue Rückstand gewaschen, bis das Waschwasser blau abläuft. Die zurückbleibende Borverbindung des Alizarinblaus wird mit verdünnter Salzsäure zersetzt, filtrirt und gewaschen. Das hinterbleibende Blau kann dann aus Benzol umkrystallisirt werden.

Die Condensation aromatischer Hydroxylamine mit 1 Mol. Formaldehyd zu Derivaten des p-Hydroxylaminbenzylalkohols erreicht man nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 87972) durch Einwirkenlassen von Formaldehyd auf die Hydroxylamine in saurer Lösung:



$$C_6H_5 . NHOH + CHOH = C_6H_4 <^{NHOH}_{CH_2OH}$$

Phenylhydroxylamin Formaldehyd p-Hydroxylaminbenzylalkohol.

Eine Lösung von 1,09 k Phenylhydroxylamin in 50 *l* Wasser wird mit 2,4 k Salzsäure angesäuert und unter Kühlung mit 0,75 k 40proc. Formaldehyd versetzt. Der zuerst sich abscheidende weisse Körper wandelt sich bald in ein hellroth gefärbtes Condensationsproduct um. Nach etwa 12stündiger Einwirkung wird dasselbe abfiltrirt, gewaschen und getrocknet. — Eine Lösung von 1,23 k o-Tolylhydroxylamin in 50 *l* Wasser wird mit 2,4 k Salzsäure angesäuert und mit 0,75 k 40proc. Formaldehyd versetzt. Die sofort auftretende Fällung wird rasch gelbroth, nach vollendeter Umwandlung wird das ausgeschiedene Condensationsproduct abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet.

Die Darstellung von zweifach amidirten, aromatisch substituirten Azimidobenzolabkömmlingen geschieht nach Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning

(D. R. P. Nr. 85 388) durch auf einander folgende partielle Reduction, Azimidirung, Nitrirung und Reduction der aus 2.4-Dinitrochlorbenzol oder 2.4-Dinitrobrombenzol und Aminen der Benzolreihe erhaltenen Diphenylaminderivate. 130 Th. Dinitrodiphenylamin werden als feines Pulver mit 400 Th. Alkohol von 95 Proc. angerührt und unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit einer Lösung von 210 Th. krystallisirtem Schwefelnatrium in ungefähr dem gleichen Gewicht Wasser versetzt. Die Reduction beginnt unter starker Selbsterwärmung und vollendet sich ohne Zuhilfenahme weiterer Erwärmung in kurzer Zeit, wobei alles mit tief rothbrauner Farbe in Lösung geht. Beim Erkalten krystallisirt das Nitroamidodiphenylamin vollständig aus. Es wird durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und durch Auswaschen mit Wasser von den mit auskrystallisirten Salzen befreit. Es ist dann sogleich völlig rein. Die Ausbeute ist sehr befriedigend. — Zur Darstellung des Nitrophenylazimidobenzols werden 115 Th. Nitroamidodiphenylamin mit 500 Th. Wasser zur feinen Paste vermahlen und mit einer Lösung von 35 Th. Nitrit in 200 Th. Wasser versetzt. Diese Mischung lässt man unter guter Rührung und Eisköhlung in eine Lösung von 250 Th. 66grädiger Schwefelsäure in 2500 Th. Wasser einlaufen. Die Bildung des Azimidobenzols beginnt sofort und ist nach kurzer Zeit beendet. Man filtrirt dasselbe ab, wäscht neutral und trocknet das abgepresste Product. Die Ausbeute ist hierbei völlig quantitativ.

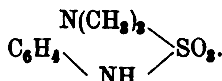
Nach dem Zusatzpat. 87 337 werden zur Reduction des Dinitroacetylamidodiphenylamins zu Nitroamidoacetylamidodiphenylamin 316 Th. fein gepulvertes und gesiebtes Dinitroacetylamidodiphenylamin bei 10° unter lebhaftem Rühren in 800 Th. 95proc. Alkohol eingetragen und auf einmal mit 1096 Th. einer 38,3proc. Schwefelnatriumlösung versetzt. Die Reaction kommt ganz allmählich in Gang, wobei die Temperatur zuerst langsam und dann schneller steigt und alles mit tiefbrauner Farbe in Lösung geht. Bei etwa 55° erstarrt dann plötzlich die ganze Flüssigkeit zu einem Brei von flimmernden Krystallblättchen des Nitroamidoacetylamidodiphenylamins. Man fällt durch Zusatz von 1000 Th. Wasser die Base vollends aus, filtrirt ab und wäscht aus. Die Ausbeute ist recht gut und das Product sogleich vollkommen rein. — Zur Darstellung des Nitroacetylamidophenylazimidobenzols werden 286 Th. Nitroamidoacetylamidodiphenylamin mit etwa 1000 Th. Wasser zur feinen Paste vermahlen, mit einer Lösung von 70 Th. Nitrit in etwa 400 Th. Wasser versetzt. Diese Mischung lässt man unter guter Rührung bei 20 bis 25° in ein Gemisch von 300 Th. 66grädiger Schwefelsäure und 2000 Th. Wasser einfliessen. Die Bildung des Azimids vollendet sich in kurzer Zeit, wobei ein Farbenumschlag von Roth nach Gelb stattfindet. Man filtrirt das Azimid ab und wäscht es aus. Die Ausbeute ist völlig quantitativ. — Zur Verseifung des Nitroacetylamidophenylazimidobenzols zum Nitroamidophenylazimidobenzol werden 300 Th. des oben dargestellten Azimids mit 3000 Th. 20proc. Salzsäure so lange am

Rückflusskühler gekocht, bis völlige Lösung eingetreten ist. Die von einigen Unreinigkeiten abfiltrirte Lösung wird mit Soda neutralisirt und das in rothgelben Flocken abgeschiedene Nitroamidophenylazimidobenzol durch Filtriren gewonnen und ausgewaschen. Man erhält nahezu die theoretische Menge. — Zur Reduction des Nitroacetylamidophenylazimidobenzols oder des Nitroamidophenylazimidobenzols zur Diamidobase werden 300 Th. Nitroacetylamidophenylazimidobenzol oder die entsprechende Menge Nitroamidophenylazimidobenzol in eine Lösung von 750 Th. Zinnchlorür in 1000 Th. concentrirter Salzsäure 33 Proc. in der Siedehitze nach und nach eingetragen mit der Vorsicht, dass man die jedesmal stattfindende heftige Reaction sich beruhigen lässt. Nach beendetem Eintragen erwärmt man noch einige Zeit unter Zusatz von Zinn und lässt dann die filtrirte Lösung erkalten. Das bald in reichlicher Menge auskrystallisirende Zinndoppelsalz wird durch Absaugen gewonnen und in bekannter Weise entzinnt. Beim Eindampfen der entzinnten Lösung erhält man das Chlorhydrat des Diamidophenylazimidobenzols; Schmelzpunkt 153°. Das Diamidophenylazimidobenzol dient zur Darstellung von direct ziehenden Azofarbstoffen.

Zur Darstellung von p-Amidophenylglycin soll man nach Angabe derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 88433) durch Erhitzen von p-Nitranilin im Ueberschusse mit Monochloressigsäure in wässeriger Lösung, mit oder ohne Zusatz fixer, kohlensaurer oder essigsaurer Alkalien, p-Nitrophenylglycin darstellen und letzteres nach bekannten Methoden zu p-Amidophenylglycin reduciren. 4 Th. p-Nitranilin werden mit 50 Th. Wasser zum Sieden erhitzt, worauf man langsam eine kalte concentrirte Lösung von 1 Th. Monochloressigsäure zufliessen lässt. Man kocht nun so lange, als noch Chloressigsäure nachweisbar ist; hierauf fügt man feste Soda bis zum Eintritte schwach alkalischer Reaction hinzu, lässt erkalten, filtrirt vom unverbrauchten p-Nitranilin ab und übersättigt das Filtrat mit Salzsäure. Dabei scheidet sich das p-Nitrophenylglycin als hochgelbes Krystallpulver aus. 1 Th. p-Nitrophenylglycin wird mit 10 bis 12 Th. starker Salzsäure angerührt, worauf man bei 60 bis 70° langsam granulirtes Zinn einträgt, bis alles nahezu farblos in Lösung gegangen. Beim Erkalten scheidet sich ein Zinndoppelsalz des p-Amidophenylglycins ab. Dasselbe wird abfiltrirt, in Wasser gelöst, das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt, worauf aus der vom Schwefelzinn abfiltrirten salzsauren Lösung das p-Amidophenylglycin mit Natriumacetat ausgefällt wird. Das p-Amidophenylglycin soll Verwendung finden zur Darstellung von Farbstoffen und zur Entwickelung des latenten photographischen Bildes.

Aromatische Amidoammoniumbasen erhalten dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 87997) durch Reduction von Nitroammoniumbasen. 20 k m-Nitrophenyltrimethylammoniumchlorid werden mit 50 *l* Wasser und 50 k Salzsäure versetzt und allmählich 20 k Zinkspäne eingetragen; die Reaction vollzieht sich sehr leicht unter grosser

Wärmeentwickelung. Aus der Lösung scheidet sich nach genügender Concentration das Zinkdoppelsalz des m-Amidophenyltrimethylammoniumchlorids aus. — 1 k m-Nitrophenyltrimethylammoniumchlorid wird in 10 *l* Wasser gelöst und in die heisse Lösung die entsprechende Menge Zinkstaub allmählich eingetragen. Die Reduction vollzieht sich unter lebhaftem durch die Reactionswärme herbeigeführtem Kochen. — 1 k m-Nitrotrimethylammoniumchlorid wird mit 7 k 40proc. Bisulfitlösung auf etwa 80° erwärmt. Die Umsetzung vollzieht sich innerhalb kurzer Zeit unter heftigem Aufkochen der Lösung, und es scheidet sich ein Krystallmehl ab, bestehend aus dem sulfaminsauren Salz der Ammoniumbase



Nach Pat. 88557 wird ausgegangen von Derivaten aromatischer Diamine, in denen eine Amidogruppe so umgewandelt ist, dass sie keine basischen Eigenschaften mehr bedingt, indem man also Mono-Acidylderivate, Mono-Alkylidenderivate oder Mono-Azoderivate der Diamine der Alkylirung unterwirft und die entstehenden Derivate in bekannter Weise spaltet. Es wird z. B. p-Acetylamidodimethylanilin F. P. 130° mit der 1 Mol. entsprechenden Menge Jodmethyl bei Wasserbadtemperatur erwärmt; das entstehende p-Acetylamidophenyltrimethylammoniumjodid ist in Wasser ziemlich löslich; es zersetzt sich bei 225°. Das entsprechende Chlorid ist in Wasser ebenfalls leicht löslich; aus Alkohol krystallisirt es in Blättchen, die sich beim Erhitzen auf 215° zersetzen. Um daraus das p-Amidophenyltrimethylammonium zu erhalten, kann man mit 6- bis 10proc. Salzsäure kochen. Aus der Lösung wird das Zinkdoppelsalz der Amidoammoniumbase durch Chlorzink gefällt; die Lösung kann auch direct zur Darstellung von Azofarben verwendet werden. — Verfährt man in gleicher Weise mit dem p-Acetylamidodiäthylanilin F. P. 104°, so erhält man das p-Acetylamidophenyldiäthylmethylammoniumjodid, dessen Zersetzungspunkt bei 195° liegt; das analoge Chlorid zersetzt sich bei ungefähr 170°. Beim Kochen mit verdünnter Säure liefert es die diazotirbare Lösung der p-Amidophenyldiäthylmethylammoniumbase. — Tetramethyl-m-m-diamidoazobenzol (aus m-Nitrodimethylanilin durch alkalische Reduction gewonnen) wird in etwa fünffacher Menge Methylalkohol gelöst, mit einer 2 bis 3 Mol. entsprechenden Menge Jodmethyl gekocht; nach mehrstündigem Erwärmen wird das pulverig abgeschiedene Ammoniumjodid abgetrennt; es bildet orangefarbene Blättchen, F. P. 225°. Das diesem Jodid entsprechende Chlorid bildet flache Nadeln, die bei etwa 200° unter Zersetzung schmelzen. Durch Reduction, z. B. mit Zink und Salzsäure, entsteht aus dem Azoammoniumchlorid die schon oben charakterisirte m-Amidophenyltrimethylammoniumbase.

Darstellung von Phenolalkoholen geschieht nach Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 85588) durch Con-

densation von einwerthigen Phenolen der Benzolreihe oder deren Alkyloxysubstitutionsproducten mit Formaldehyd bei Gegenwart neutraler oder basischer Condensationsmittel. 30 Th. Phenol werden z. B. in 150 Th. 10proc. Natronlauge gelöst, mit 45 Th. einer 33proc. wässerigen Formaldehydlösung vermischt und stehen gelassen. Nach einigen Tagen hat sich die Bildung der Phenolalkohole vollzogen und man kann dieselben durch Ansäuern und Ausäthern der wässerigen Lösung leicht entziehen. Es wird so ein Gemisch der beiden isomeren Oxybenzylalkohole mit etwas unverändertem Phenol erhalten. Letzteres kann durch Destillation mit Wasserdampf entfernt werden, die beiden Alkohole lassen sich durch fractionirtes Krystallisiren aus Benzol oder einem anderen Lösungsmittel leicht von einander trennen. Man erhält so die beiden bekannten Alkohole, den o-Oxybenzylalkohol (Saligenin) und den p-Oxybenzylalkohol im reinen Zustande. — Ersetzt man die Natronlauge durch 75 Th. Bleioxyd oder 27 Th. Zinkoxyd, so gelangt man zum gleichen Resultate. An Stelle des Zinkoxyds lassen sich auch 10 Th. Zinkstaub verwenden, der bekanntlich Oxyde enthält oder sich unter dem Einflusse des Wassers in Oxyde verwandeln kann. Auch Eisenpulver kann man verwenden, überhaupt alle Metalle, die sich bei Gegenwart von Wasser leicht oxydiren. — 6,3 Th. Guajacol werden in 60 Th. 10proc. Natronlauge gelöst und mit 17 Th. einer 40proc. wässerigen Lösung von Formaldehyd vermischt. Nach einigen Tagen neutralisirt man mit Essigsäure, entfernt das überschüssige Guajacol durch Wasserdampf und gewinnt aus dem Rückstande durch Ausäthern die Alkohole. Hierbei wird hauptsächlich der Vanillinalkohol gebildet.

Zur Darstellung von p-Diamidodiphenylamin-o-sulfosäure, deren Homologen oder Derivaten, condensiren dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 86 250) o-Chlor-a-m-nitrobenzolsulfosäure mit p-Phenylendiamin, dessen Homologen oder Derivaten zu p-Nitro-p-amidodiphenylamin-o-sulfosäure bezw. deren Derivaten und unterwerfen diese Nitroamidosäuren der Einwirkung reducirender Mittel. 6,6 k Calciumsalz der o-Chlor-(a)m-Nitrobenzolsulfosäure werden mit 2,2 k p-Phenylendiamin in etwa 5 hl Wasser heiss gelöst, alsdann 2,8 k krystallisirtes essigsaures Natron unter Umrühren zugegeben und einige Zeit zum Sieden erhitzt. Die sich gelbbraun färbende Flüssigkeit wird alsdann allmählich mit einer concentrirten Auflösung von 5,8 k Krystallsoda unter stetigem Umrühren versetzt, nach etwa 1/2stündigem Kochen vom ausgeschiedenen kohlensauren Kalk abfiltrirt und die gebildete neue Säure durch Zusatz von Salzsäure ausgefällt, nach längerem Stehen in der Kälte abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. — 3,1 k der Nitroamidodiphenylaminsulfosäure werden in eine Auflösung von 11,3 k Zinnsalz in 35 k concentrirter Salzsäure, welche vorher auf etwa 40° angewärmt worden ist, allmählich unter Umrühren eingetragen, wobei die Säure unter starker Wärmeentwickelung sich auflöst. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Zinndoppelsalz ab. Nach dem Abfiltriren und Abpressen wird es in Wasser gelöst, die Lösung mit Zink entzinnt,

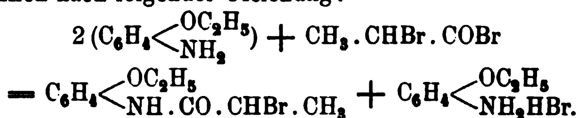
abfiltrirt, stark eingeengt und die freie Säure durch essigsaures Natron gefällt. Sie scheidet sich in weissen Flocken, welche bald krystallinisch werden, aus und kann zur Reinigung aus Wasser umkrystallisirt werden. Der oxydirenden Wirkung der Luft gegenüber zeigt sie eine ziemlich grosse Beständigkeit. — Die neue Säure soll zur Darstellung von Farbstoffen verwendet werden. — Die Reduction kann auch mit Eisen oder Zinkstaub in essigsaurer oder verdünnter mineralsaurer Lösung vorgenommen werden.

Verfahren zur Darstellung von symmetrisch substituirten (p)-Alphyl-(o)alkyl-(op)-toluylendiaminen derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 87 667) besteht darin, dass man (p)-Alphyl-(op)-toluylendiamine mit Alkylirungsmitteln behandelt. 50 k Phenyl-p-amido-o-toluidin vom Fp. 76° werden bei Wasserbadtemperatur erwärmt, bis alles geschmolzen ist, dann werden unter Rühren 13 k Benzylchlorid rasch zugegeben. Die Reaction beginnt sofort, indem sich salzsaures Phenyl-p-amido-o-toluidin ausscheidet. Man erwärmt so lange, bis die ganze Masse zu einem Krystallkuchen erstarrt ist und nicht mehr nach Benzylchlorid riecht. Dann wird die Schmelze so lange mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht, als noch unverändertes Phenyl-p-amido-o-toluidin in Lösung geht. Der in salzsäurehaltigem Wasser unlösliche Rückstand kann zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt werden, aus dem das Benzylphenyl-toluylendiamin in schönen farblosen, sternförmig gruppirten Blättern vom Fp. 102° sich ausscheidet. Im Wasser ist es unlöslich, löslich in concentrirter Salzsäure, beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser scheidet es sich wieder aus. Es ist schwer löslich in kaltem Ligroïn, leichter in heissem; ziemlich leicht löslich in Aether und kaltem Alkohol, leicht löslich in Benzol und heissem Alkohol. — Unterwirft man an Stelle des Phenyl-p-amido-o-toluidins die Homologen desselben, wie z. B. das p-Tolyl-p-amido-o-toluidin derselben Reaction, so erhält man die Homologen des Phenyl-p-amido-benzyl-o-toluidins, Verbindungen von ganz analogen Eigenschaften. Man kann auch in der Weise verfahren, dass man das Benzylchlorid bei Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels auf die Basen einwirken lässt. Zu diesem Zwecke löst man die Basen in der gleichen Menge Alkohol oder Glycerin u. s. w. auf und gibt das Benzylchlorid, das man mit dem gleichen Volumen Alkohol u. dgl. verdünnen kann, hinzu. Nun erwärmt man, bis der Geruch nach Benzylchlorid verschwunden ist, und lässt erkalten. Hierbei krystallisirt das Benzylproduct aus, während das salzsaure Phenyl-p-amido-o-toluidin in Lösung bleibt.

Nitrosoverbindungen der Metaamidophenole erhält das Farbwerk Mühlheim vorm. Leonhardt & Cp. (D. R. P. Nr. 86 068), wenn man die Acetylverbindungen in saurer Lösung nitrosirt und dann durch Erhitzen mit Säuren oder Alkalien verseift. Das aus 2,6 k Acetyl-m-amidophenol erhaltene Nitrosoderivat wird in 10 *l* Wasser und 4 *l* Natronlauge von 40° B. gelöst und die Lösung etwa 1 Stunde auf 70° erwärmt, bis eine Probe, in der angegebenen Weise

verarbeitet, die stattgehabte Verseifung anzeigt. Man verdünnt mit kaltem Wasser, säuert mit Salzsäure an, filtrirt die erhaltene Lösung von etwas Rückstand und versetzt das Filtrat mit Natriumacetat und Kochsalz. Hierbei scheidet sich das gebildete Mononitroso-m-amidophenol in rothen krystallinischen Massen ab. Es kann durch Anrühren mit concentrirter Salzsäure, wobei sich das in der starken Säure schwer lösliche Chlorhydrat bildet, Absaugen des letzteren und Rückverwandlung in die freie Base noch weiter gereinigt werden. — 1 k Nitrosoacetyl-m-amido-p-kresol wird mit 5 k concentrirter Salzsäure auf etwa 50° erwärmt. Es tritt erst Lösung ein, beim Stehen und Abkühlen aber scheidet sich das in der conc. Salzsäure schwerlösliche Chlorhydrat des Nitroso-m-amido-p-kresols krystallinisch ab. Es kann durch Auflösen in kaltem Wasser, Filtriren und Aussalzen oder durch Darstellung der freien Base (mittels Natriumacetat) und Umkrystallisiren der letzteren aus Alkohol weiter gereinigt werden. — 1 k Nitrosoacetyl-m-amido-o-kresol wird in 6 k conc. Schwefelsäure kalt gelöst und die Lösung bei ganz gelinder Wärme einige Stunden digerirt, bis eine Probe sich in Wasser leicht löst und, in der unten angegebenen Weise verarbeitet, die stattgehabte Verseifung anzeigt. Man giesst auf Eis, stumpft in der Kälte den grössten Theil der Schwefelsäure durch Natronlauge ab und erhält so das Nitrosoamido-o-kresol als rothen krystallinischen Niederschlag.

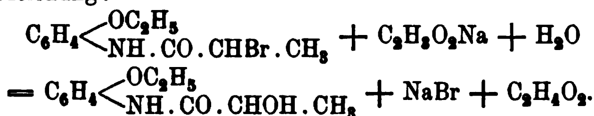
Lactylabkömmlinge des Methylanilins, Aethylanilins, p-Anisidins und p-Phenetidins. Die Chemische Fabrik vorm. Goldenberg Geromont & Cp. (D.R.P. Nr. 85 212) hat das Verfahren des Pat. 70 250 (J. 1893, 557) dahin abgeändert, dass die α-Halogenpropionylderivate der genannten Basen mit Salzen von Carbonsäuren in wässeriger oder alkoholischer Lösung bei gewöhnlichem oder unter erhöhtem Druck erhitzt werden. — 5 k α-Brompropionylbromid werden in 20 *l* absolutem Aether gelöst und allmählich unter Kühlung mit 6,34 k p-Phenetidin versetzt. Die Umsetzung erfolgt augenblicklich nach folgender Gleichung:



$$2\left(C_6H_4<^{OC_2H_5}_{NH_2}\right) + CH_3.CHBr.COBr$$
$$= C_6H_4<^{OC_2H_5}_{NH.CO.CHBr.CH_3} + C_6H_4<^{OC_2H_5}_{NH_2HBr.}$$

Nach erfolgtem Eintragen des p-Phenetidins wird der Aether abdestillirt und der Rückstand mit kaltem Wasser ausgezogen, wodurch bromwasserstoffsaures p-Phenetidin in Lösung gebracht wird, während α-Brompropionyl-p-Phenetidid ungelöst bleibt. Letzteres kann zur weiteren Reinigung aus kochendem Weingeist umkrystallisirt werden. — 20 k α-Brompropionyl-p-Phenetidid werden mit 12 bis 20 k (theoretisch 10 k) krystallisirtes Natriumacetat in 90proc. Sprit gelöst und diese Lösung so lange unter Rückfluss gekocht, bis eine mit Wasser gefällte und ausgewaschene Probe der Flüssigkeit ein bromfreies Product liefert. Alsdann wird die Hauptmenge des Alkohols abdestillirt, der Rückstand in Wasser gegossen und das gefällte Product mit Wasser bis zum Auf-

hören der Bromreaction gewaschen. Der ungelöste Theil besteht nun aus reinem Lactyl-p-Phenetidid. Die Reaction erfolgt nach folgender Gleichung:



$$C_6H_4\!<\!\begin{smallmatrix}OC_2H_5\\ NH.CO.CHBr.CH_3\end{smallmatrix} + C_2H_3O_2Na + H_2O$$

$$= C_6H_4\!<\!\begin{smallmatrix}OC_2H_5\\ NH.CO.CHOH.CH_3\end{smallmatrix} + NaBr + C_2H_4O_2.$$

Indoxyl und Indoxylsäure. Nach Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 85071) wird phenylglycin-o-carbonsaures Natron mit Aetznatron bei Temperaturen über 200° (bis zur Erzielung eines citronengelben Aussehens) erhitzt und die erhaltene Schmelze entweder auf oder ausserhalb der Faser mit einer Mineralsäure oder stärkeren organischen Säure behandelt, oder es wird phenylglycin-o-carbonsaures Kali mit Aetzkali unter Luftabschluss bei über 200° verschmolzen, das erhaltene Product in Wasser gelöst und entweder auf der Faser angesäuert, oder zunächst die Lösung mit Kohlensäure gesättigt und das frei werdende Indoxyl mit Aether oder anderen geeigneten Lösungsmitteln extrahirt, sodann die vom Indoxyl befreite Lösung wie oben behufs Abscheidung der Indoxylsäure angesäuert. — 10 k vollständig trockenes, neutrales phenylglycin-o-carbonsaures Natrium werden mit 20 k möglichst wasserfreiem Natriumhydrat durch Mahlen und Mischen innig gemengt und das so erhaltene feine Pulver in dünner Schicht unter sorgfältigem Luftabschluss oder in einer indifferenten Atmosphäre von z. B. Stickstoff, Wasserstoff oder Leuchtgas auf eine möglichst gleichmässige Temperatur von 235 bis 265° erhitzt. Da die Masse nicht zum Schmelzen kommt, so hängt die Zeitdauer der Reaction naturgemäss von der Dicke der Schicht ab. Die Reaction ist beendet, wenn die erkaltete Masse ein durch und durch homogenes citronengelbes Aussehen zeigt; findet sich dagegen im Innern ein weisslicher Kern, so muss noch weiter erhitzt werden. — Zur Isolirung der Indoxylsäure trägt man z. B. 50 k der wie oben dargestellten und gemahlenen Schmelze in eine Mischung von 400 k Eis und 150 *l* Schwefelsäure von etwa 20° B. ein. Die Indoxylsäure fällt als weisslicher Niederschlag aus, wird filtrirt, kalt ausgewaschen und bei mässiger Temperatur oder im Vacuum getrocknet. Statt Schwefelsäure können auch andere Mineralsäuren, sowie stärkere organische Säuren verwendet werden. — Für die Darstellung von Indoxylsäure u. s. w. auf der Faser dienen folgende Beispiele: Man druckt die Indoxylsäureschmelze auf die Faser in üblicher Weise mit einer Verdickung auf und lässt den bedruckten Stoff durch ein kaltes Bad von verdünnter Salzsäure laufen. Hierbei scheidet sich die Indoxylsäure auf und in der Faser ab und kann durch Oxydation in Indigo übergeführt werden. Der Stoff wird z. B. mit einer Druckfarbe bedruckt, hergestellt aus 200 g fein gepulverter, wie oben erhaltene Indigoschmelze, 100 g Natronlauge von 30° B., 700 g Britischgummiverdickung, und bei 40° getrocknet. Hierauf zieht man ihn durch eine kalte Lösung von z. B. 500 Th. Salzsäure von 20° B. und 500 Th. Wasser während einer

Minute, wobei sich die Indoxylsäure auf der Faser abscheidet. Will man dieselbe alsdann in Indigo überführen, so nimmt man den Stoff durch ein Bad von z. B. 100 Th. Eisenchlorid von 30° B. und 900 Th. Wasser, wäscht aus, seift leicht und trocknet. Alsdann ist der Stoff mit Indigo bedruckt. — Zur Abscheidung von Indoxyl auf der Faser aus einer im wesentlichen Indoxylkalium enthaltenden Schmelze werden 200 g Indoxylschmelze gepulvert in eine Mischung von 100 g Natronlauge von 30° B. und 700 g Britischgummiverdickung eingetragen, gut verrührt, aufgedruckt und bei 40° getrocknet. Hierauf lässt man $^1/_4$ Stunde in einer feuchten Kohlensäureatmosphäre hängen, wobei das freie Indoxyl auf der Faser entwickelt wird. Wäscht man hierauf mit lufthaltigem Wasser und seift, so wird der Druck blau entwickelt.

Zur Darstellung acidylirter Alkyl- bezw. Halogenalkyläther von solchen Amidophenolen, deren p-Stellung zur Amido- und Hydroxylgruppe besetzt ist, werden nach E. Täuber (D. R. P. Nr. 85 988) diese Amidophenole zuerst acydilirt und darauf ätherificirt. 227 Th. Acet-p-amido-p-oxydiphenyl werden mit 1000 Th. Alkohol, 56 Th. Aetzkali, die in 500 Th. Wasser gelöst sind, und 110 Th. Bromäthyl in einem verschlossenen Gefäss unter zeitweiligem Umschütteln 8 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Schon nach einigen Stunden beginnt die Ausscheidung des entstehenden Aethyläthers in silberglänzenden Blättchen; nach einigen Tagen ist das ganze Gefäss mit einem Krystallbrei erfüllt. Die abgesaugten Krystalle werden aus Eisessig, dann aus Alkohol umkrystallisirt. — 15 Th. Acet-p-amidophenol werden mit 16,5 Th. äthylschwefelsaurem Kalium vermischt und das Gemenge, mit einer Lösung von 4 Th. Aetznatron in 50 Th. 60proc. Sprit übergossen, im Druckgefäss 4 Stunden auf 150° erhitzt. Der Rohrinhalt, welcher Krystalle von Phenacetin enthält, wird mit der dreifachen Menge Wasser angerührt. Dadurch wird das entstandene Phenacetin in krystallinischer und ziemlich reiner Form fast vollständig zur Abscheidung gebracht. Aus den Mutterlaugen kann durch Abdestilliren des Alkohols noch eine kleine Menge Phenacetin gewonnen werden. — 150 Th. Monoacet-p-amidophenol werden mit 500 Th. Alkohol, 56 Th. Aetzkali, das in möglichst wenig Wasser gelöst ist, und 188 Th. Aethylenbromid 4 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Während des Kochens scheidet sich ein Krystallpulver ab, dessen Menge beim Abkühlen des Reactionsgemisches sich noch vermehrt. Von diesen Krystallen, welche den bei 260° schmelzenden Aethylenäther des Acet-p-amidophenols darstellen, wird abfiltrirt, der Alkohol wird sodann bis etwa auf $^1/_3$ Volumen abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt und erkalten gelassen. Die ausgeschiedenen Krystalle des Bromäthyläthers werden nach dem Abfiltriren aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Sie werden dabei rein und frei von dem wasserunlöslichen Aethylenäther erhalten.

Nach dem Zusatzpat. 88 919 werden zur Alkylirung von Succinyl-p-amidophenol 1,9 k dieser Verbindung mit 1,6 k Jodäthyl oder

1,6 k Natriumäthylsulfat und 0,4 k Aetznatron in Alkohol gelöst und im Druckgefäss auf etwa 100° erhitzt, sodann der Alkohol abdestillirt und der Rückstand aus Alkohol krystallisirt. Auf analoge Weise wird durch Methylirung die Methylverbindung gewonnen.

Zur Darstellung von (*v*) m-Amido-m-nitrosalicylsäure 1.3.4.5 wird nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 85989) Amidooxybenzoësäure 1.4.5 in schwefelsaurer Lösung bei Temperaturen unter 20° nitrirt. 77 k freie Amidooxybenzoësäure werden in 350 k 66grädiger Schwefelsäure gelöst, die Mischung auf 0 bis 5° gekühlt und langsam und unter guter Kühlung 110 k einer 30proc. HNO_3 enthaltenden Salpeterschwefelsäure eingetragen. Nachdem alle Salpetersäure eingelaufen ist, lässt man die Temperatur innerhalb $^1/_2$ Stunde bis 15° steigen und verdünnt dann rasch mit Eis. Hierbei scheidet sich die Nitrosäure nahezu vollständig aus, während etwa unveränderte Amidosäure als Sulfat gelöst bleibt. Man filtrirt ab und wäscht mit Wasser aus. — Da für die technische Verwendung hauptsächlich die Diazoverbindung der Säure in Betracht kommt, so kann man auch die verdünnte Nitrirung direct diazotiren und die sehr schwer lösliche Diazonitrooxybenzoësäure isoliren. Diese Methode der Isolirung bewirkt zugleich eine einfache Trennung von anderen Säuren.

Die technische Verwendung von o- und p-Nitrophenol bespricht ausführlich L. Paul (Z. angew. 1896, *587).

Bestimmung von Parasulfanilsäure beschreibt K. Brenzinger (Z. angew. 1896, 131); auf das Verfahren sei verwiesen.

Diazoverbindungen untersuchte E. Bamberger (Ber. deutsch. 1896, 446 und 564). Besonders beachtenswerth ist, dass die Diazoniumoxyde ausserordentlich explosiv sind; einzelne, wie z. B. Benzol- oder p-Toluoldiazoniumoxyd, in höherem Grade wie Chlorstickstoff, denn dieser ist in trockenem Zustand existenzfähig und sogar bis zu einem gewissen Grade gegen Temperaturerhöhung unempfindlich, das Diazobenzol- oder -toluolanhydrid aber explodirt unfehlbar von selbst, sobald man es durch Aufstreichen auf porösen Thon auch nur halbwegs zu entwässern versucht; die Explosion erfolgt alsdann ohne den geringsten Anstoss, bei gewöhnlicher Temperatur, lediglich als Folge des Feuchtigkeitsverlustes. Wenn man das Oxyd auf poröses Porzellan bringt, so ist man sicher, dass nach Verlauf von $^1/_2$ bis 1 Minute, sobald die unteren Partien halbtrocken gesaugt sind, ein lauter Knall erfolgt. Die Explosionswelle kann auch die inmitten einer Kältemischung befindliche und reichlich mit Eis durchsetzte Substanz zur Detonation bringen.

Herstellung von künstlichem Moschus der Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse (D. R. P. Nr. 86447). Nach dem durch Patent 47599 geschützten Verfahren kann man nach Moschus riechende Stoffe erhalten, wenn man Butyltoluol und Butylxylol, welche in der bei 170 bis 200° siedenden Fraction vorhanden sind, nitrirt. Untersuchungen haben gezeigt, dass bei Ersatz

dieser zu nitrirenden Verbindungen durch m-Brombutyltoluol, m-Chlorbutyltoluol und m-Jodbutyltoluol Körper erhalten werden, welche ebenfalls intensiven Moschusgeruch besitzen. So erhält man beispielsweise aus dem symmetrischen Brombutyltoluol durch Erhitzen mit Salpeterschwefelsäure ein aus Alkohol in feinen weissen Nadeln krystallisirendes Trinitroderivat, welches bei 129° schmilzt und starken Moschusgeruch besitzt. — Man kann z. B. das s-Brombutyltoluol aus dem s-Butylkresol durch Behandeln mit Phosphorpentabromid gewinnen. Mit besonderem Vortheil jedoch in gut verlaufender Reaction lassen sie sich durch Anwendung der Friedel-Crafts'schen Methode auf im Kern halogenisirte Kohlenwasserstoffe herstellen. (Vgl. Z. angew. 1896, 301.)

Nach dem ferneren Zusatzpat. 87 130 werden 10 k Butylmetaxylol, 6 k Chloracetyl und 5 k Aluminiumchlorid auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Salzsäureentwickelung erhitzt. Das Reactionsproduct wird in salzsäurehaltiges Wasser gegossen, das halbflüssige Product abgehoben, getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Nachdem das überschüssige Butylxylol abdestillirt ist, steigt das Thermometer schnell auf 250°. Zwischen 250 und 275° geht das neue Keton über, welches in der Kälte erstarrt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird; es bildet weisse Nadeln, die im Wasser unlöslich, aber in den organischen Solventien löslich sind, schmilzt bei 45,2° bis 45,5° und siedet bei 265°. — 1 Th. dieses Ketons wird langsam in etwa 10 Th. reiner concentrirter Salpetersäure von 98 bis 100 Proc. in der Kälte eingetragen und das Reactionsproduct einige Stunden sich selbst überlassen. Man giesst alsdann in viel Wasser, filtrirt, wäscht mit Wasser, sodann mit Sodalösung und krystallisirt endlich aus Alkohol um. Man erhält so weisse, bei 133 bis 135° schmelzende Nadeln, deren Schmelzpunkt bei weiterem Umkrystallisiren auf 137° steigt, alsdann aber constant bleibt. Sie sind in Wasser völlig unlöslich, dagegen löslich, wenn auch nicht leicht, in Alkohol, Aether und sonstigen organischen Lösungsmitteln, und besitzen einen intensiven Moschusgeruch. — Die Elementaranalyse zeigt, dass

Dinitrobutylxylyl-methyl-keton $C_6(NO_2)_2(CH_3)_2(C_4H_9).COCH_3$ vorliegt. — Auf ähnliche Weise werden erhalten mittels Normalbuttersäurechlorid und Butylxylol das

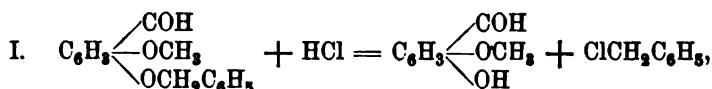
Butylxylyl-propyl-keton $C_6(CH_3)_2(C_4H_9)H_2.COC_3H_7$

vom Schmp. 285° bei 745 mm, dessen Dinitroderivat bei 128° schmilzt, und mittels Valeriansäurechlorid das

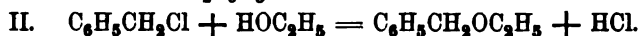
Butylxylyl-isobutyl-keton $C_6(CH_3)_2(C_4H_9)H_2.COCH_2CH(CH_3)_2$ vom Schmp. 185 bis 190° bei 14 mm Druck, dessen Dinitroderivat bei 150,5° schmelzende Nadeln bildet. In ihren Geruchseigenschaften ähneln diese beiden Producte dem mittels Chloracetyl erhaltenen.

Darstellung von Vanillin. Von Böhringer & Söhne (D. R. P. Nr. 86 789) wurde gefunden, dass die Spaltung der Vanillinäther vom Typus des Benzylvanillins mit einer sehr geringen Menge Säure (Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure) quantitativ

durchgeführt werden kann, wenn sie bei Gegenwart eines Alkohols, z. B. Methyl-, Aethyl-, Amylalkohol u. s. w., vorgenommen wird. In diesem Falle setzt sich das entstandene aromatische Halogenalkyl (z. B. Benzylchlorid) mit dem vorhandenen Alkohol um in einen Benzyläther (z. B. Benzyl-methyl-, äthyl- oder amyläther) und in die entsprechende Säure, welche letztere wieder spaltend auf Benzylvanillin einwirkt. Die Reaction verläuft hierbei nach zwei Phasen und bei Anwendung von Salzsäure und Aethylalkohol nach folgenden Gleichungen:



$$\text{I.}\quad C_6H_3\begin{cases}COH\\OCH_3\\OCH_2C_6H_5\end{cases} + HCl = C_6H_3\begin{cases}COH\\OCH_3\\OH\end{cases} + ClCH_2C_6H_5,$$



$$\text{II.}\quad C_6H_5CH_2Cl + HOC_2H_5 = C_6H_5CH_2OC_2H_5 + HCl.$$

Am besten arbeitet man bei der Spaltung mit 20 Proc. der theoretisch erforderlichen Menge an Salzsäure nach folgendem Beispiel: 4 k Benzylvanillin werden mit 6 k Aethylalkohol, 3 *l* Wasser und 330 g Salzsäure (1,19 spec. Gew.) im Druckgefäss unter Rühren 4 bis 6 Stunden auf 100° erhitzt. Der Alkohol wird abdestillirt, der Benzyläthyläther mit Wasserdampf übergetrieben und das im Rückstande befindliche Vanillin nach bekannten Methoden isolirt. Im angeführten Beispiele lässt sich die Salzsäure ebenso durch Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure ersetzen, der Aethylalkohol durch Methyl-, Amylalkohol u. dgl. — Ebenso wie bei Anwendung der Halogenwasserstoffsäuren kann man die Vanillinäther vom Typus des Benzylvanillins mittels kleiner Mengen Schwefelsäure in Vanillin und die entsprechenden Benzyläther spalten, wenn man die Spaltung in Gegenwart eines Alkohols, z. B. Methyl-, Aethyl- oder Amylalkohol, vornimmt. 4 k Benzylvanillin werden mit 8 k Feinsprit, 4 *l* Wasser und 400 g concentrirter Schwefelsäure im Autoclaven während 6 Stunden auf 100 bis 110° erhitzt. Nach Abdestilliren des Alkohols und Uebertreiben des entstandenen Benzyläthyläthers mit Wasserdampf wird das Vanillin nach bekannten Methoden isolirt und gereinigt.

Homologe des Vanillins erhält man nach Chemische Fabrik auf Actien (vorm. Schering) (D. R. P. Nr. 85 196) dadurch, dass man nach dem Verfahren des Patentes 82 816 das zur Anwendung kommende Halogenmethyl bez. methylschwefelsaure Salz durch andere Halogenalkyle, wie Halogenäthyl, -propyl, -isopropyl, -butyl, -isobutyl bez. durch andere alkylschwefelsaure Salze, wie äthyl-, propyl-, isopropyl-, butyl-, isobutylschwefelsaures Salz ersetzt. — Es werden z. B. 2,28 k p-Benzylprotocatechualdehyd und 1,6 k Jodäthyl in 10 k Aethylalkohol gelöst, mit einer alkoholischen Kalilösung, welche 0,56 k KOH enthält, einige Stunden im Wasserbade erwärmt. Nach dem Abdunsten des Spiritus werden kleine Mengen nicht angegriffenen p-Benzylprotocatechualdehyds durch Waschen der ätherischen Lösung des Rohproductes mit Natronlauge entfernt. Nach dem Abdunsten des Aethers bleibt der p-Benzyl-m-äthyläther des Protocatechualdehyds als leicht erstarrendes

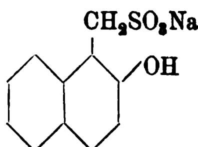
Oel zurück. Der Aether krystallisirt aus Spiritus in undeutlichen Kryställchen, welche bei 57° schmelzen.

Zur Darstellung von Brenzcatechinmonoacetsäure erhitzt man nach W. Majert (D. R. P. Nr. 87 668) 25 k Monobenzolsulfonbrenzcatechinester und 8,25 k Chloressigsäure in 200 Th. Wasser am Rückflusskühler zum Sieden und lässt dabei allmählich eine Lösung von 8 k Natriumhydroxyd in 40 Th. Wasser einfliessen. Wenn die Lösung neutral reagirt, versetzt man dieselbe mit 10 k concentrirter Salzsäure. Es scheidet sich die Benzolsulfonbrenzcatechinacetsäure als ein nach dem Erkalten erstarrendes Oel ab. Dieselbe wird von der Mutterlauge abfiltrirt und mit 12 k Natronhydrat in 200 Th. Wasser eine Stunde lang gekocht. Man versetzt mit 30 k concentrirter Salzsäure und gewinnt die Brenzcatechinmonoacetsäure durch Ausäthern. (Vgl. S. 560.)

Nach dem ferneren Pat. 87 669 löst man 16,5 k Chloressigsäure und 11 k Brenzcatechin in 100 k Wasser. In die am Rückflusskühler kochende Lösung lässt man 16 k Natriumhydrat in 80 k Wasser ganz allmählich einfliessen und kocht weiter, bis die Lösung neutral reagirt. Alsdann versetzt man mit 20 k 37proc. Salzsäure. Nach dem Erkalten krystallisirt die bei 183° schmelzende Brenzcatechindiacetsäure in derben Prismen aus. 22,6 k derselben werden mit 12 k Natriumhydrat in 100 Th. Wasser 4 Stunden lang unter Druck auf 160 bis 170° erhitzt. Aus der Schmelze wird die Brenzcatechinmonoacetsäure durch Ansäuern und Ausäthern gewonnen.

Einführung der Methylsulfonsäuregruppe in aromatische Phenole geschieht nach Angabe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 87 335) mittels Formaldehyd in Gegenwart von neutralen schwefligsauren Salzen. 72 Th. β-Naphtol (1/2 Mol.) werden in 500 Th. Wasser suspendirt und mit einer concentrirten wässerigen Lösung von 125 Th. (1/2 Mol.) neutralem Natriumsulfit vermischt. Hierauf fügt man 38 Th. einer 40proc. Formaldehydlösung (1/2 Mol.) hinzu, wodurch sofortige Lösung des Naphtols erfolgt. Nach 6- bis 7stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade ist die Reaction beendigt. Die neue Sulfosäure scheidet sich nach dem Ansäuern mit Essigsäure beim Erkalten zum grossen Theil krystallinisch aus, der Rest lässt sich durch Aussalzen gewinnen. Zur weiteren Reinigung wird die Säure aus Wasser umkrystallisirt und, um die letzten Spuren unveränderten Naphtols zu entfernen, mit Alkohol, in dem sie kaum löslich ist, ausgekocht. Auf diese Weise wird sie in weissen Krystallblättchen erhalten, die in kaltem Wasser ziemlich schwer, leichter in heissem löslich und fast unlöslich in Alkohol sind. Das Baryumsalz scheidet sich auf Zusatz von Chlorbaryum zur Lösung des Natriumsalzes in glänzenden Kryställchen aus, die sich leicht in heissem Wasser lösen. Eisenchlorid färbt die Lösung des Natriumsalzes tief grünblau. Beim Verschmelzen der Säure mit Alkalien auf 190° bildet sich das bekannte Dioxydinaphtylmethan. Da Diazoverbindungen auf dieselbe nicht einwirken, so ist an-

zunehmen, dass der Methylsulfonsäurerest entweder in α_1-Stellung eingetreten ist, oder den Wasserstoff der Hydroxylgruppe ersetzt hat. Da die Säure sich indess mit Hilfe von Bromäthyl alkyliren lässt und das Alkylirungsproduct in Wasser leicht löslich ist, so ist erstere Annahme berechtigt und der Säure folgende Constitution zuzuschreiben:



Ersetzt man das Naphtol durch Phenol, so erhält man die Oxyphenylmethylsulfonsäure. Um das äusserst leicht lösliche Product zu isoliren, wird die Reactionsmasse zweckmässig mit Salzsäure angesäuert, die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne eingedunstet und der Rückstand mit Alkohol ausgekocht. Beim Eindunsten des alkoholischen Auszuges scheidet sich die Säure in kleinen Kryställchen aus. Die Alkalisalze sind zerfliesslich, Eisenchlorid erzeugt in der Lösung derselben eine tiefblaue Färbung. Diazoverbindungen wirken leicht ein.

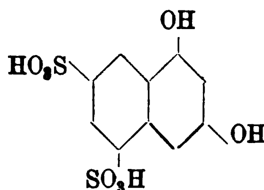
Darstellung der $\alpha_1\beta_2$-Dioxynaphtalin-α_3-sulfosäure geschieht nach Angaben derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 85 241) durch Erhitzen mit Wasser. 1 Th. β_1-Amido-α_2-naphtol-α_4-sulfosäure (aus β_1-Naphtylamin-$\alpha_2\alpha_4$-disulfosäure C durch Verschmelzen mit Kali bei etwa 215°) wird mit 5 Th. Wasser in einem im Oelbade befindlichen Autoclaven etwa 4 Stunden auf etwa 180 bis 210° (Temperatur im Oelbade) erhitzt. In der erhaltenen Lösung ist die Dioxynaphtalinsulfosäure als Ammoniumsalz enthalten. Die Säure lässt sich aus ihrer Lösung — ihrer grossen Leichtlöslichkeit halber — nicht aussalzen. Nur aus ganz concentrirten sauren Lösungen krystallisirt sie aus. Die neutralen Salze der Säure zeigen in Lösung eine intensive gelbe Färbung und grüne Fluorescenz. Beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren auf höhere Temperaturen entsteht unter Abspaltung der α-Sulfogruppe das Naphtoresorcin. Die Säure combinirt sich mit Diazobenzolchlorid zu einem gelben Farbstoff und unterscheidet sich hierdurch von allen ihren Isomeren, die mit Diazobenzolchlorid braune, orangefarbene und rothe bis blaurothe Farbstoffe liefern.

Zur Darstellung von Naphtoresorcin erhitzen dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 87 429) die β_1-Amido-α_2-naphtol-α_4-sulfosäure oder die daraus beim Erhitzen mit Wasser auf 180 bis 210° zunächst entstehende Dioxynaphtalinsulfosäure oder die Salze dieser Säuren mit wasserhaltigen Mineralsäuren auf höhere Temperaturen. 1 Th. β_1-Amido-α_2-naphtol-α_4-sulfosäure wird mit 5 Th. 5proc. Schwefelsäure in einem im Oelbade sitzenden Autoclaven während 4 Stunden auf 235° (Temperatur in Oel) erhitzt. Der Inhalt des Auto-

claven besteht dann aus einer oberen wässerigen und einer öligen Schicht. Es wird so viel heisses Wasser zugesetzt, dass nur noch eine geringe Menge schwarzes Harz ungelöst bleibt, die Lösung kalt filtrirt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether wird nun abdestillirt, wobei ein fast farbloses Oel zurückbleibt, das langsam strahlig krystallinisch erstarrt. Es stellt das Dioxynaphtalin dar, das von allen Isomeren verschieden ist. Es ist das letzte der theoretisch möglichen Dioxynaphtaline. Dasselbe ist sehr leicht löslich, auch in Wasser. Es krystallisirt aus Wasser in durchsichtigen, anscheinend sechsseitigen Blättchen oder Tafeln, die sich rosettenförmig schichten und bei 124° schmelzen. — In obigem Beispiel kann die Amidonaphtolsulfosäure durch ihre Salze oder durch die aus der Säure durch Erhitzen mit Wasser auf 180 bis 210° zunächst entstehende Dioxysäure oder deren Salze ersetzt werden. An Stelle der Schwefelsäure kann man andere Säuren verwenden. Die Concentration der Säuren kann innerhalb weiter Grenzen schwanken. — In nachstehender Tabelle sind die Eigenschaften des neuen Dioxynaphtalins im Vergleich zu den Isomeren enthalten:

	Aussehen	Schmelzpunkt
$\alpha_1\beta_1$-Dioxynaphtalin, β-Naphtohydrochinon	Silberglänzende gestreckte Blättchen	60°
$\alpha_1\alpha_2$-Dioxynaphtalin, α-Naphtohydrochinon	Lange Nadeln	176° (Groves), 173° (Plimpton)
$\alpha_1\alpha_3$-Dioxynaphtalin	Aus Wasser: schmale Blättchen, sublimirt in langen Nadeln	258 bis 260°
$\alpha_1\beta_3$-Dioxynaphtalin	Gezähnte Blättchen oder kurze Prismen	135,5° (Ewer und Pick), 134 bis 135° (Claus)
$\alpha_1\beta_4$-Dioxynaphtalin	Nadeln	178°
$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin	Nadeln	140°
$\beta_1\beta_2$-Dioxynaphtalin	Blätter	160 bis 161°
$\beta_1\beta_3$-Dioxynaphtalin	Dünne glänzende Nadeln	215 bis 216°
$\beta_1\beta_4$-Dioxynaphtalin	Nadeln oder Blättchen	186° (Ebert und Merz), 190° (Clausius)
$\alpha_1\beta_2$-Dioxynaphtalin (Naphtoresorcin)	Sechsseitige Blättchen oder Tafeln	124°

Zur Darstellung der $\alpha_1\beta_2$-Dioxynaphtalin-$\alpha_3\beta_4$-disulfosäure (Gelbsäure) bezw. deren Salzen, wird nach Angabe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 89 242) die β_1-Amido-α_2-naphtol-$\beta_3\alpha_4$-disulfosäure oder ihre sauren Salze mit Wasser auf höhere Temperaturen erhitzt. Durch diese neue Bildungsweise ist zugleich die Constitution der Gelbsäure aufgeklärt. Da zu ihrer Darstellung nämlich einerseits die $\beta_1\beta_3$-Naphtalindisulfosäure, andererseits die β_1-Naphtylamin-$\alpha_2\alpha_4$-disulfosäure Verwendung finden kann, müssen in ihr die Substituenten folgende Stellungen einnehmen:



β_1-Naphtylamin-$\alpha_2\alpha_4$-disulfosäure wird (in Form eines sauren Salzes) in die vierfache Menge rauchende Schwefelsäure von 40 Proc. Anhydridgehalt eingetragen, die Mischung auf 80 bis 90° und schliesslich auf 120° erhitzt, bis eine herausgenommene, mit Wasser aufgekochte Probe nach dem Diazotiren beim Kuppeln mit Schäffer'schem Salz einen rothgelben, nicht aussalzbaren Farbstoff gibt. Dann wird die Sulfirungsmasse auf Eis gegossen und in üblicher Weise durch Kalken das Calciumsalz und daraus mit Soda das neutrale Natriumsalz gewonnen, dessen Lösung nach dem Concentriren auf Zusatz von Salzsäure das saure Natriumsalz der β-Naphtylamintrisulfosäure ausfallen lässt. 1 Th. dieses Salzes wird hierauf mit 1 Th. Wasser und 1,5 Th. Natron 8 Stunden lang im Autoclaven auf 170 bis 180° erhitzt und die erhaltene Schmelze nach dem Verdünnen mit Wasser mit Salzsäure angesäuert, wobei sich das saure Natriumsalz der Amidonaphtoldisulfosäure aus der noch heissen Flüssigkeit ausscheidet. — Die Ueberführung dieser Amidonaphtoldisulfosäure oder ihrer sauren Salze durch Erhitzen mit Wasser in die Gelbsäure geschieht nach folgendem Beispiel: 1 Th. saures Natriumsalz der β_1-Amido-α_2-naphtol-$\beta_3\alpha_4$-disulfosäure wird mit der fünffachen Menge Wasser (oder schwach angesäuertem Wasser) 8 Stunden lang in einem im Oelbade sitzenden Autoclaven auf 210 bis 220° (Temperatur im Oel) erhitzt, wobei der Druck etwa 4 Atm. beträgt. Dabei wird die Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt. Die resultirende Flüssigkeit wird nun etwas eingedampft und die Dioxysäure mit Chlorkalium als schwer lösliches saures Kaliumsalz abgeschieden. Dasselbe krystallisirt in derben, gut ausgebildeten Prismen und gibt mit den Diazoverbindungen der Monamine und Nitroamine der Benzolreihe gelbe Farbstoffe.

Zur Darstellung von $\alpha_1\beta_4$-Dioxynaphtalin-β_1-carbonsäure wird nach denselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 89 539) die Dioxynaphtoëmonosulfosäure des Pat. 84 653 mit verdünnten Mineralsäuren erhitzt. Die durch Verschmelzen der Oxynaphtoëdisulfosäure mit 3 bis 4 Th. Alkali bei 250 bis 290° in üblicher Weise gewonnene Dioxynaphtoëmonosulfosäure wird mit etwa 5 Th. einer 15- bis 20proc. Salzsäure 10 bis 20 Stunden am Rückflusskühler gekocht, alsdann wird filtrirt und der Rückstand durch Auskochen mit Wasser von etwa noch unveränderter Sulfosäure befreit. Die in Wasser unlösliche Dioxynaphtoësäure $C_{10}H_5<^{COOH}_{(OH)_2}$ krystallisirt aus Eisessig nach Zusatz von etwas Wasser in centimeterlangen farblosen Nadeln.

Darstellung einer $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-trisulfosäure derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 84 597). In Pat. 84 140 ist eine Naphtsultamtrisulfosäure beschrieben, die unter Benutzung des Verfahrens des Pat. 79 566 aus α_1-Naphtylamin-$\alpha_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosäure durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure oder deren Ersatzmitteln erhalten wird. Es hat sich nun gezeigt, dass diese neue Naphtsultamsulfosäure wie die früher beschriebenen Derivate derselben Reihe beim Verschmelzen mit Alkalien nach dem Verfahren des Hauptpat. 80 668 unter Aufspaltung des Sultamringes und Ersatz des in Peristellung zum Amidorest befindlichen Sulforestes durch die Hydroxylgruppe in eine Trisulfosäure des $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtols übergeht. Amidonaphtoltrisulfosäuren sind bislang nicht bekannt geworden. Es liegt hier also die erste Säure dieser Reihe vor. 1 Th. der durch Behandeln von α_1-Naphtylamin-$\alpha_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosäure mit rauchender Schwefelsäure bei 80 bis 90° erhaltenen Naphtsultamtrisulfosäure wird (in Form eines Alkalisalzes) mit 2 Th. Kali und 0,4 Th. Wasser bei 150 bis 160° so lange verschmolzen, bis in einer herausgenommenen Probe nach dem Kochen mit verdünnter Mineralsäure und nach Zusatz von Natriumacetat und einer Diazoverbindung die Menge des gebildeten fuchsinrothen Farbstoffes nicht mehr zunimmt. Die Schmelze wird alsdann in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert, wobei das saure Kaliumsalz der gebildeten $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtoltrisulfosäure ausfällt.

Zur Darstellung von $\alpha_1\beta_3$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure wird nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 84 952) $\alpha_1\beta_3$-Amidonaphtol-β_2-monosulfosäure (bezw. die intermediär entstehende $\alpha_1\beta_3$-Amidonaphtol-$\beta_2\alpha_3$-disulfosäure) mit Schwefelsäure bei 140 bis 150° behandelt. Man trägt 24 k $\alpha_1\beta_3$-Amidonaphtol-β_2-monosulfosäure in 70 k 66grädige Schwefelsäure bei 120 bis 130° ein, setzt, sobald Lösung eingetreten, noch weitere 170 k Schwefelsäure hinzu und erwärmt nun so lange auf 140 bis 150°, bis die Sulfirung bezw. Umlagerung vollendet ist. — Die Sulfirungen werden mit Kalk abgesättigt und die Lösung des Kalksalzes bei 40° mit Kochsalz gesättigt. Hierbei scheidet sich das neutrale Natronsalz der $\alpha_1\beta_3$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure ab. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich. Wird seine Lösung mit Essigsäure angesäuert, so krystallisirt das in kaltem und selbst in heissem Wasser nur schwer lösliche saure Natronsalz in Form langer, zarter Nadeln aus.

Zur Darstellung der α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure gemäss dem Verfahren des Pat. 67 062 wird nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 85 058) die $\alpha_1\alpha_3$-Diamidonaphtalin-β_4-sulfosäure mit Wasser oder verdünnten Mineralsäuren erhitzt. 27,5 k α_1-Nitronaphtalin-β_4-sulfosäure werden in 135 k 66grädiger Schwefelsäure gelöst und 17 k Salpeterschwefelsäure, enthaltend 7,3 k HNO_3, bei 0 bis 15° hinzugegeben. Das Nitrirungsgemisch wird in 10 hl Wasser eingetragen und aus der entstandenen Lösung das Natronsalz der Dinitrosäure durch Kochsalz ausgefällt. Die Reduction geschieht in bekannter Weise mit

Hilfe von Eisen und Essigsäure. Die Salze der Diamidosäure sind leicht löslich. Die Säure selbst ist schwer löslich; durch Umkrystallisiren aus 10proc. Salzsäure erhält man das Chlorhydrat in Form farbloser prismatischer Krystalle. Durch ihr Verhalten zu salpetriger Säure unterscheidet sie sich charakteristisch von der Diamidosäure des Pat. Nr. 67 017. Während letztere bei der Diazotirung einen Azimidokörper liefert, geht sie in eine combinationsfähige Tetrazoverbindung über. — 50 k dieser $\alpha_1 \alpha_3$-Diamidonaphtalin-β_4-sulfosäure werden mit 250 *l* Wasser im geschlossenen Gefäss während 5 bis 6 Stunden auf 150 bis 160° erhitzt. Nach dieser Zeit ist die Umwandlung in das Ammoniaksalz der Amidonaphtolsulfosäure vollendet. Aus der entstandenen Lösung wird durch Mineralsäuren die $\alpha_1 \alpha_3$-Amidonaphtol-β_4-sulfosäure in Form grauweisser Nädelchen abgeschieden. Statt Wasser kann verdünnte Säure zur Umwandlung benutzt werden; in diesem Falle genügt es, die Temperatur bis etwa 140° zu steigern.

Phenylamido-α-naphtolsulfosäuren. Nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 86 070) werden 100 k der in Pat. 53 023 beschriebenen $\beta_1 \alpha_4$-Amidonaphtoldisulfosäure mit 100 k salzsaurem Anilin und 200 k Anilin so lange auf 160° erhitzt, bis in einer Probe bei Behandlung mit salpetriger Säure keine Diazoverbindung mehr gebildet wird. Man giesst die zum Schluss der Operation dünnflüssig werdende Schmelze in Wasser, neutralisirt und treibt das unangegriffene Anilin mit Wasserdampf über. Aus der zurückbleibenden Lösung fällt Kochsalz das Dinatriumsalz der Phenylamidonaphtoldisulfosäure in Form schwach gelblicher Blättchen aus. — Versetzt man die Lösungen des neutralen Natronsalzes mit Mineralsäuren, so fällt das Mononatriumsalz aus. Dasselbe ist in heissem Wasser leicht löslich und lässt sich hieraus leicht krystallisirt erhalten. Es bildet flache Nadeln, die eine schwach grünliche Färbung zeigen. — Durch Chlorkalklösung wird die neutrale Lösung der Phenylamidonaphtoldisulfosäure braunroth gefärbt, Eisenchlorid erzeugt keine Färbung. Mit salpetriger Säure verbindet sie sich zu einer Nitrosaminverbindung, die in Wasser sehr leicht löslich ist. — Die Säure reagirt leicht mit Diazo- und Tetrazoverbindungen unter Bildung werthvoller Farbstoffe.

Zur Darstellung der $\beta_1 \beta_2$-Diamido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure werden nach Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 86 448) 100 k $\beta_1 \beta_2$-Amidonaphtol-$\beta_3 \alpha_4$-disulfosäure mit 200 k Salmiakgeist von 30 Proc. Ammoniakgehalt zu einem dünnen Brei verrührt und 8 Stunden lang im Druckkessel auf 185 bis 190° erhitzt. Das Reactionsproduct wird in 10 hl heissem Wasser gelöst und nach dem Wegkochen des überschüssigen Ammoniaks mit Salzsäure übersättigt. Die ausgeschiedene freie Naphtylendiamindisulfosäure wird nach dem Erkalten filtrirt, gepresst und getrocknet. Sie bildet feine, farblose Nadeln, die in heissem Wasser löslich sind, schwer dagegen in kaltem Wasser; leicht löslich, auch in kaltem Wasser, sind ihre Alkalisalze. Die wässerige Lösung der freien Säure zeigt eine

rein blaue Fluorescenz, die der Alkalisalze eine violettblaue. Mit Chlorkalklösung versetzt, entsteht eine gelbbraune Färbung. Eisenchlorid verursacht keine Veränderung. — Zur Ueberführung der Naphtylendiamindisulfosäure in die Diamidonaphtolsulfosäure werden 100 k β_1 β_2-Naphtylendiamin-β_3 α_4-disulfosäure in einem offenen Schmelzkessel mit 250 g Aetzkali und 25 *l* Wasser $^1/_2$ Stunde lang bei 190 bis 200° verschmolzen. Die Schmelze wird hierauf in 15 hl Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert; die Diamidonaphtolsulfosäure scheidet sich in schwach braun gefärbten Nädelchen aus, die in Wasser und Alkohol unlöslich sind; ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich mit schwach blauvioletter Fluorescenz. Mit Diazoverbindungen vereinigt sich die neue Säure sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung zu sehr kräftigen Farbstoffen. Die auf diese Weise erhaltenen Farbstoffe sind nicht identisch, die Nüancen der in alkalischer Lösung dargestellten Farbstoffe sind röther bezw. blauer als diejenigen der in saurer Lösung gebildeten. Die durch Combination in saurer Lösung erhaltenen Farbstoffe vermögen in alkalischer Lösung noch ein zweites Molecül einer Diazoverbindung aufzunehmen unter Bildung von Disazofarbstoffen. — Wird die Diamidonaphtolsulfosäure mit salpetriger Säure versetzt, so entsteht eine Azimidoverbindung, welche sich wie eine Naphtolsulfosäure verhält. Bei der Combination mit Diazoverbindungen liefert sie Farbstoffe, deren Nüancen röther bezw. blauer sind als die-

Constitution	Literatur	Verhalten gegen Diazoverbindung	Salpetrige Säure	Eisenchlorid	Salze
OH; SO_3H, NH_2; NH_2	Lauterbach (Ber. 14, 2028). Durch Reduction von Naphtolgelb S	Kein Farbstoff	Zersetzung	Imidoverbindung; rothe krystallinische Fällung	Gibt ein Chlorhydrat
SO_3H NH_2; OH; NH_2	Nietzki, Zübelen (Ber. 22, 453). Durch Reduction von Croceïngelb	Kein Farbstoff	Diazoverbindung	Imidoverbindung; grüne Nadeln	Gibt ein Chlorhydrat
OH; NH_2; SO_3H, NH_2	Nach dem Verfahren vorliegenden Patentes	Liefert Farbstoffe	Azimidoverbindung	Brauner Niederschlag	Gibt kein Chlorhydrat

jenigen der entsprechenden Farbstoffe aus der Diamidonaphtolsulfosäure. — Die Verschmelzung der Naphtylendiamindisulfosäure zu Diamidonaphtolmonosulfosäure kann mit gleichem Erfolg auch in geschlossenem Gefäss bezw. unter Druck vorgenommen werden. — Die Diamidonaphtolsulfosäure soll zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden. — Die Verschiedenheit der nach dem beschriebenen Verfahren entstehenden Säure und den oben erwähnten Isomeren ergibt sich aus vorstehender Nebeneinanderstellung.

Zur Darstellung der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_4-monosulfosäure wird nach Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 84951) das nach dem Verfahren des Pat. 62289 entstehende Rohproduct nach dem Verfahren des Pat. 77937 durch Kochen mit Kreide und Wasser neutralisirt und der hierbei erhaltene Rückstand nach dem Entfernen der Mutterlauge mit Salzsäure übersättigt. (Vgl. J. 1894, 590.) Das nach dem Pat. 62289 aus 10 k α_1 α_4-Amidonaphtolsulfat erhaltene Rohproduct der Monosulfosäure wird mit 2 hl Wasser aufgekocht und unter Kochen so lange mit Kreide versetzt, als noch Schäumen eintritt. Aus dem vom Filtrat befreiten Rückstande wird die neue Säure durch Salzsäure abgeschieden.

Zur Darstellung vom m-Naphtylendiamin bezw. von Sulfosäuren desselben werden nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 89061) α-Naphtol- bezw. α-Naphtylamin-m-sulfosäuren oder α-Naphtol- bezw. α-Naphtylamindisulfosäuren, in denen eine Sulfogruppe in der m-Stellung zur OH- bezw. NH_2-Gruppe steht, während die zweite Sulfogruppe im nicht durch Hydroxyl oder Amid substituirten Benzolring enthalten ist, mit Ammoniak unter Druck mit oder ohne Zusatz von Salmiak auf höhere Temperatur erhitzt. — 56 k α_1-Naphtylamin-β_2-sulfosäure (Pat. 64979) werden mit 20 k Natronlauge 40° B., etwa 75 k Salmiak und etwa 200 k Ammoniak von 22 Proc. NH_3 8 bis 20 Stunden auf 160 bis 180° erhitzt. Die Schmelze wird alsdann mit Schwefelsäure angesäuert, wobei schweflige Säure entweicht. Das Sulfat des Naphtylendiamins scheidet sich bereits in der Wärme ab. Es ist ziemlich schwer in Wasser löslich und krystallisirt in kurzen Nädelchen. Viel leichter ist das salzsaure Salz löslich. Mit salpetriger Säure erhält man eine gelbgefärbte Lösung. Mit Diazoverbindungen vereinigt sich das Naphtylendiamin zu braunen Farbstoffen. — In diesem Beispiele kann die α_1-Naphtylamin-β_2-sulfosäure durch die entsprechende Naphtolsulfosäure (Pat. 57910) ersetzt werden. — 65 k α_1-Naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (Pat. 38281) werden in einem Autoclaven mit 30 k Natronlauge, etwa 50 k Salmiak und 300 k Ammoniak 8 bis 20 Stunden auf 160 bis 180° erhitzt. Die Schmelze wird heiss mit Schwefelsäure angesäuert und filtrirt. Aus dem Filtrate krystallisirt in Nadeln die $\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure aus. Dieselbe ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich. Aus den leicht löslichen Alkalisalzen wird mit verdünnten Mineralsäuren die Säure ausgefällt. Dieselbe wird durch salpetrige Säure in eine gelbgefärbte Diazoverbindung übergeführt. Mit

den Diazoverbindungen der Monoamine vereinigt sich die Naphtylendiaminsulfosäure zu braunen, mit den Tetrazoverbindungen der p-Diamine zu rothen Farbstoffen. In diesem Beispiele kann die α_1-Naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure durch α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (Pat. 27 346) ersetzt werden. — Verwendet man die α_1-Naphtol- bezw. Naphtylamin-$\beta_3\alpha_4$-disulfosäure (Pat. 45 776), so erhält man die m-Naphtylendiamin-α_4-sulfosäure; dieselbe krystallisirt in Blättchen, ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Wasser nur wenig löslich. Die wässerige Lösung der Salze fluorescirt grün, ein Tropfen Eisenchlorid erzeugt eine rothbraune Färbung. — Durch dieselbe Operation erhält man aus α_1-Naphtol- bezw. α_1-Naphtylamin-β_2 β_4-disulfosäure (Pat. 27 346) die m-Naphtylendiamin-β_4-sulfosäure; diese ist selbst in heissem Wasser sehr schwer löslich.

Zur Darstellung von Methylen-γ-amidonaphtolsulfosäure wird nach E. Froehlich (D. R. P. Nr. 88434) eine Lösung von 26,1 Th. γ-amidonaphtolsulfosaurem Natrium in 70 Th. Wasser mit der theoretischen Menge Salzsäure zur Abscheidung der freien γ-Säure versetzt. Man fügt weitere 150 Th. Wasser zu, bringt die Mischung durch Einleiten von directem Dampf auf 50 bis 60° und lässt nunmehr unter gutem Umrühren 12 Th. 41proc. Formaldehydlösung, am besten unter die Oberfläche der Flüssigkeit, schnell dazu fliessen. Die grauweisse Farbe des Gemisches geht in eine bräunlich-rothe über. Die Bildung der Methylen-γ-säure ist binnen wenigen Minuten vollendet. Nachdem man sich von dem quantitativen Verlauf der Reaction durch Ausführung der vorhin erwähnten Nitrit- und Sodaprobe überzeugt hat, kühlt man die Mischung durch Zugabe von Eis wieder auf gewöhnliche Temperatur ab, neutralisirt mit Soda und gewinnt so eine für Kuppelungen gebrauchsfertige Lösung von methylen-γ-saurem Natrium.

Zur Darstellung von $\alpha_1\beta_4$-Dioxy-β_1-naphtoë-α_2-sulfosäure wird nach Basler chemische Fabrik Bindschedler (D. R. P. Nr. 84 653) die α-Oxynaphtoëdisulfosäure

$$(OH . COOH . SO_3H . SO_3H = \alpha_1\ \beta_1\ \alpha_2\ \beta_4)$$

mit Aetzalkalien bei 180 bis 200° verschmolzen. 200 k Aetznatron werden in 50 *l* Wasser gelöst und so weit eingedampft, bis das zur Verflüssigung der Schmelze bei 190° gerade hinreichende Wasser vorhanden ist. In die so bereitete Schmelze trägt man 50 k saures α-oxynaphtoëdisulfosaures Natron ein. Die schön hellgelbe Schmelze wird etwa 4 bis 5 Stunden bei einer Temperatur von 190 bis 200° gehalten. Es ist nöthig, das verdampfende Wasser vorsichtig zu ersetzen, um bei Erzielung einer guten Ausbeute ein zu frühzeitiges Erstarren der Alkalischmelze zu verhüten. Eine grössere Menge Wasser, als zur Verflüssigung der Schmelze eben nöthig ist, wird vortheilhaft vermieden, da verdünnte Aetzalkalien die als Ausgangsproduct dienende α-Oxynaphtoëdisulfosäure im Gegensatz zur β-Oxynaphtoëdisulfosäure, die im Pat. 67 000 benutzt wird, sehr leicht in die entsprechende α-Naphtoldisulfosäure überführen. Alsdann löst man die Schmelze in etwa 10 hl Wasser, säuert mit Salzsäure an

und filtrirt. Aus der Lösung krystallisiren dann reichliche Mengen des sauren Natronsalzes der neuen Säure aus.

Zur Darstellung der α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure werden nach Dahl & Cp. (D. R. P. Nr. 88843) 100 k Natronsalz der α-Naphtoläthyläthermonosulfosäure mit 120 k einer 50proc. Natronlauge 8 bis 10 Stunden im Druckkessel auf 240° erhitzt. Nach dem Erkalten des Kessels wird die Schmelze mit etwa 5 hl heissem Wasser gelöst und mit Salzsäure eben angesäuert. Beim Erkalten krystallisirt die meiste Naphtolsulfosäure in weissen Massen heraus.

Zur Herstellung naphtalinsulfosaurer Tetrazosalze werden nach P. Becker (D. R. P. Nr. 86367) 140 k Naphtalin bei 40° in 280 k Schwefelsäure eingetragen und 2 bis 3 Stunden bei einer Temperatur von etwa 50 bis 60° gehalten; dann wird die Schmelze in die ungefähr doppelte Menge Wasser gegossen. Hierzu fügt man die nach gewöhnlicher Methode dargestellte Tetrazodiphenylchloridlösung, welche aus 92 k Benzidin, 270 k Salzsäure und 70 k Nitrit bereitet ist. (Vgl. J. 1895, 677.)

Zur Darstellung von trisubstituirten Diamidonaphtylphenylketonen nach der Methode der Pat. 41751 bezw. 79390 will E. Noelting (D. R. P. Nr. 84655) die erwähnten tertiären fettaromatischen Amine durch secundäre, fettaromatische Amine, welche eine Naphtylgruppe enthalten, speciell Monoäthyl und Monomethyl-α-naphtylamin ersetzen. Je 25 Th. Dimethylamidobenzomethylanilid, 17 Th. Aethyl-α-Naphtylamin und 15 Th. Phosphoroxychlorid werden auf dem Wasserbade während einiger Stunden erwärmt. Die Schmelze wird in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Natronlauge alkalisch gemacht, aufgekocht und das Monomethylanilin mit den Wasserdämpfen übergetrieben. Das zurückbleibende Keton wird durch Umkrystallisiren aus Benzol, in dem es leicht, oder aus Alkohol, in dem es schwer löslich ist, gereinigt. Es bildet grünliche, prismatische Krystalle, die bei 156 bis 157° schmelzen. Die drei anderen Ketone werden in analoger Weise dargestellt. Das Keton aus Dimethylamidomethylbenzanilid und Monomethyl-α-Naphtylamin



$$CO<\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_{10}H_6N(CH_3)H\end{matrix}$$

bildet grüngelbe Krystalle, welche bei 212° schmelzen.

Dioxynaphtalinmonosulfosäure und deren Herstellung beschreibt L. Paul (Z. angew. 1896, 620); — desgleichen den α-Amido-β-Naphtoläther (das. S. 620).

Phtalsäure und Phtalonsäure erhält J. Tcherniac (D. R. P. Nr. 86914) durch Oxydation von Naphtalin mit Manganaten. Zur Darstellung von 10 k des Säuregemisches, in welchem die Phtalonsäure ganz bedeutend vorwaltet, werden beispielsweise 10 k Naphtalin mit 10 hl Wasser und einer Menge Kaliummanganat, welche 90 k K_2MnO_4 enthält, am Rückflusskühler oder unter Druck bis zur Entfärbung erhitzt. Alsdann wird das überschüssige Naphtalin (etwa 2,5 k) mit

Wasserdämpfen überdestillirt, die rückständige Lösung vom Braunstein abfiltrirt und nach bekannten Methoden weiter verarbeitet.

Zur Darstellung von neuen Condensationsproducten aus Phtalsäureanhydrid und dialkylirten m-Amidophenolen, erhitzt die Basler chemische Fabrik Bindschedler (D. R. P. Nr. 85 931) 1 Mol. Phtalsäureanhydrid mit 1 Mol. Dialkyl-m-amidophenol in indifferenten Lösungsmitteln. 30 k Phtalsäureanhydrid werden in 150 k Benzol nebst 30 k Dimethyl-m-amidophenol gelöst und die heiss filtrirte Lösung etwa 8 bis 10 Stunden zum Sieden erhitzt. Alsdann lässt man erkalten, saugt den Niederschlag vom Benzol ab und krystallisirt denselben wiederholt aus verdünntem Alkohol um. — 15 k Phtalsäureanhydrid werden in 75 k Toluol gelöst und hierzu 16,5 k Diäthyl-m-amidophenol gegeben. Die heiss filtrirte Lösung wird mehrere Stunden zum Sieden erhitzt. Es scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle aus, und der Process ist vollendet, wenn eine Zunahme des Niederschlages nicht mehr constatirt werden kann. Man saugt den Rückstand von der heissen Toluollösung ab und wäscht mit warmem Toluol nach. Durch Krystallisation aus Alkohol erhält man den Körper rein.

Nach dem Zusatzpat. 87 068 werden 30 k Dimethyl-m-amidophenol auf dem Wasserbade bei 100° geschmolzen und hierzu 30 k feingepulvertes Phtalsäureanhydrid zugegeben. Die Mischung färbt sich beim Lösen des Anhydrids gelb und wird, wenn man die Temperatur derselben auf etwa 100° hält, nach mehreren Stunden ganz zäh und schliesslich fest. Wenn ein Festerwerden der Schmelze nicht mehr constatirt werden kann, löst man dieselbe in Alkohol auf, filtrirt und setzt zur heissen Lösung bis zur eben eintretenden Trübung Wasser zu. Nach dem Erkalten scheidet sich das Dimethyl-Condensationsproduct in Form von Krystallen aus, welche man durch Umlösen aus verdünntem Alkohol reinigt. — 17 k Diäthyl-m-amidophenol werden bei 100° geschmolzen und in die geschmolzene Masse 15 k fein zerriebenes Phtalsäureanhydrid eingerührt. Man hält die Temperatur so lange auf 100°, bis die Schmelze nicht mehr fester wird. Dieselbe wird pulverisirt, mit Alkohol ausgekocht und nach dem Erkalten der Rückstand auf einem Filter gesammelt. Das so erhaltene Diäthyl-Condensationsproduct kann man durch Umlösen aus Alkohol weiter reinigen.

Zur Herstellung von Naphtazarin werden nach Oesinger & Cp. (D. R. P. Nr. 84 892) 100 k α-Dinitronaphtalin in 1000 k Schwefelsäuremonohydrat vertheilt und hierzu 800 k rauchende Schwefelsäure von 25 Proc. Anhydridgehalt ohne jede Vorsichtsmaassregel zugegeben. Nach einigem Umrühren gibt man zum Gemisch 50 k gut geglühter, trockener Kieselguhr oder Thierkohle, lässt 2 Stunden stehen, wobei Schwefeldioxydentwickelung stattfindet, und erhitzt auf dem Wasserbade, bis sich kein Schwefeldioxyd mehr bildet. Man trägt sodann das erkaltete Reactionsgemisch in 25 hl Wasser ein, erhitzt einige Zeit zum Sieden, wobei sich etwa gebildeter Naphtazarinschwefelsäureester verseift, lässt erkalten, filtrirt und wäscht aus. Der Niederschlag wird zur

Trennung von der Kieselguhr oder der Thierkohle in etwa 90 k Natronlauge von 40° B. und 5 hl Wasser gelöst und aus dem Filtrat durch Säuren das Naphtazarin ausgefällt.

Zur Reinigung von Roh-Saccharin empfehlen Benno Jaffé & Darmstädter (D. R. P. Nr. 87287) Auslaugen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen. Am besten eignet sich hierzu technisches Xylol, welches man in der zehnfachen Menge in einem Auslaugeapparat mit Rückfluss einwirken lässt, bis eine Probe des Rückstandes keinen süssen Geschmack mehr zeigt. Schon während des Extrahirens scheidet sich ein grosser Theil des Saccharins aus der Lösung aus; der Rest fällt beim Erkalten der Xylollösung in schönen Krystallen fast vollkommen.

	Benzol		Xylol	
	kalt	heiss	kalt	heiss
Saccharin löst sich in . . .	1904 Th.	221 Th.	2222 Th.	60 Th.
p-Benzoësulfonamid . . .	20000 „	6896 „	6060 „	2198 „

Untersuchung der Handelssaccharine. Hefelmann (Pharmzg. 1896, 379) empfiehlt die indirecte Saccharinbestimmung aus dem Imidstickstoff und der Parasäure aus der Differenz von Gesammtstickstoff und Imidstickstoff. Wägbar ist die Menge der Parasäure noch bei einem Gehalte von unter 1 Proc., nachweisbar noch bei 0,1 bis 0,2 Proc. durch einen deutlichen Niederschlag in der auf 35 Proc. H_2SO_4-Gehalt verdünnten 71proc. Aufschlusssäure. (Vgl. Z. angew. 1896, 360.) — Untersuchung von Saccharin bespricht auch H. Eckenroth (Pharmzg. 1896, 141).

Zur Untersuchung der Handelssaccharine empfiehlt H. Langbein (Z. angew. 1896, 487) Bestimmung des Brennwerthes.

Zur Darstellung aromatischer Hydoxylaminverbindungen werden nach A. Wohl (D. R. P. Nr. 84891) 100 k Zinkstaub mit so viel Wasser aufgeschwemmt, dass beim Rühren keine Bodenablagerung eintritt. Nunmehr wird eine concentrirte Lösung von 4 k Kupfersulfat zugefügt und so lange gerührt, bis die Lösung entfärbt ist. Sodann wird der Zinkstaub abfiltrirt, gewaschen und getrocknet. Das Reductionsverfahren schliesst sich genau dem in dem Hauptpat. (J. 1895, 575) gegebenen an; einer Unterstützung der Reaction durch Zufuhr von Wärme bedarf es dabei nicht.

Arzneimittel.

Formaldehyd der Société Anonyme de l'Institut Raoult Pictet (D. R. P. Nr. 88394). Um reinen, von Kohlenoxyd freien Formaldehyd zu gewinnen, lässt man durch das Polymerisationsproduct des Formaldehyds, das feste Trioxymethylen, einen heissen Gas-

strom (z. B. Luft) hindurchstreichen, welcher sich dabei unter Depolymerisation des Trioxymethylens zu Formaldehyd mit diesem beladet und dadurch ein stark dosirtes Formaldehydgas zur Desinfection liefert.

Verbindung von Chloral und Hexamethylentetramin der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 87 933). Wenn man Chloral mit Hexamethylentetramin zusammenbringt, entsteht eine Verbindung der beiden Körper, deren Eigenschaften sie zu einem werthvollen Product für medicinische Zwecke machen. Wässerige concentrirte Lösungen von Hexamethylentetramin (14 Th.) und Chloral (16,5 Th.) werden gemischt; es scheidet sich dann die neue Verbindung in Form von nadelförmigen Krystallen ab. Diese sind in Alkohol und Wasser leicht löslich, in Aether schwer löslich; aus heisser Benzollösung scheidet sich die Verbindung in feinen Nadeln ab. Durch Kochen mit verdünnter Mineralsäure wird die Verbindung zersetzt unter Bildung von Formaldehyd. Freie Alkalien oder deren Carbonate verursachen in der wässerigen Lösung Trübung, nnd es gibt sich die Entstehung von Chloroform durch dessen Geruch zu erkennen. Die Verbindung schmilzt offen an der Luft erhitzt nicht, sondern sublimirt oder zersetzt sich; im geschlossenen Röhrchen schmilzt sie bei 139 bis 140°.

Kresol und freie Fettsäuren enthaltendes Desinfectionsmittel. Nach F. Raschig (D. R. P. Nr. 87 275) hat sich herausgestellt, dass eine Seifenlösung, mit der man Kresol gemischt hat, dadurch die Fähigkeit gewinnt, beträchtliche Mengen freier Fettsäure zu lösen, und dass ein dergestalt zusammengesetztes Desinfectionsmittel (ebenso wie ein fettsäurefreies mit Wasser in jedem Verhältniss vollkommen mischbar) die vortheilhafte Eigenschaft besitzt, in verdünnter Lösung die menschliche Haut, wie auch damit benetzte Gegenstände fast gar nicht schlüpfrig zu machen. — Die bezüglichen Versuche wurden mit dem Oleïn des Handels, welches zum grössten Theil aus Oelsäure besteht, angestellt. 100 g dieses Oleïns lösen sich in 1 *l* Wasser erst auf Zusatz von 40 g Natronlauge mit 35 Proc. NaOH vollständig auf. Fügt man nur 25 g Natronlauge hinzu, so bleibt ein dicker Rückstand von Oleïn, der sich aber auf Zusatz von 200 g Kresol sofort löst. Man erhält eine vollständig klare Flüssigkeit, die neben 200 g Kresol noch etwa 37,5 g freies Oleïn gelöst enthält und ein sehr wirksames Desinfectionsmittel darstellt, welches sich mit reinem Wasser ohne jede Abscheidung beliebig verdünnen lässt. In concentrirter Form erhält man dasselbe, wenn man ein Gemisch von

100 Th. Oleïn und
200 „ Kresol mit
25 „ Natronlauge, 35proc., durch
75 „ Wasser verdünnt,

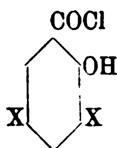
zusammenrührt, bis sich die zuerst ausgeschiedene Seife gelöst hat, was man durch Anwärmen beschleunigen kann. Das gleiche Resultat wird erhalten, wenn der dicke, aus Seife und freier Fettsäure bestehende Brei, der beim Mischen von

100 Th. Oleïn mit
75 „ Wasser und
25 „ Natronlauge, 35proc., entsteht, in
200 „ Kresol

gelöst wird, was schon bei andauerndem Rühren in der Kälte vor sich geht, aber ebenfalls durch Anwärmen zu beschleunigen ist. Am bequemsten ist die Darstellung aber, wenn man zu 200 Th. Kresol 25 Th. 35proc. Natronlauge gibt und die so entstandene Lösung von Kresolnatrium in Kresol unter Umrühren mit 100 Th. Oleïn vermischt, worauf sofort der Zusatz von 75 Th. Wasser erfolgen kann. Unter diesen Umständen scheidet sich überhaupt keine Seife aus und die Herstellung ist in wenigen Minuten beendet.

Zur Trennung des Kreosols und Guajacols von den im Kreosot enthaltenen einatomigen Phenolen reibt man nach G. Rumpf (D. R. P. Nr. 87 971) 10 g Magnesiumoxyd und 62 g Kreosot mit Wasser innig zusammen, erwärmt $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbade, setzt dann so viel Wasser hinzu, dass das Gewicht der Mischung 500 g beträgt und wäscht den Niederschlag durch Decantiren aus, bis die abgegossene Flüssigkeit nicht mehr ätzend schmeckt. Unter Einhaltung obiger Mengenverhältnisse betrug der so gewonnene Rückstand bei Anwendung eines gewöhnlichen Handelspräparats von Kreosot 38 g. Derselbe besteht aus den Magnesiumverbindungen des Kreosols und Guajacols. Das Präparat stellt ein weisses, schwach aromatisch riechendes Pulver dar, welches in Wasser fast vollständig unlöslich ist. Die von dem erhaltenen, aus den Magnesiumverbindungen des Kreosols und Guajacols bestehenden Niederschlage decantirte bezw. abfiltrirte wässerige Flüssigkeit enthält die im Kreosot enthaltenen einatomigen Phenole als Magnesiumverbindungen. Dieselben sind in Wasser leicht löslich, während die Magnesiumverbindungen des Kreosols und Guajacols unlöslich sind. Säuert man die Waschwässer mit Salzsäure an und schüttelt dann mit Benzin aus, so werden die abgeschiedenen Phenole leicht von dem Benzin aufgenommen und können aus diesem in üblicher Weise gewonnen werden. An Stelle von Benzin kann man auch Aether oder ähnliche Lösungsmittel verwenden. Die im Wasser unlöslichen Magnesiumverbindungen des Kreosols und Guajacols dienen zur Gewinnung von Guajacol und Kreosol. Zu diesem Behufe zersetzt man das Salz mit verdünnten Säuren und erhält dann ein aus Guajacol und Kreosol bestehendes Gemisch, welches zwischen 206 und 218° siedet und ein specifisches Gewicht von 1,1 besitzt. Aus 100 g eines Handelspräparats von Kreosot wurden 51,1 g dieses Gemisches gewonnen.

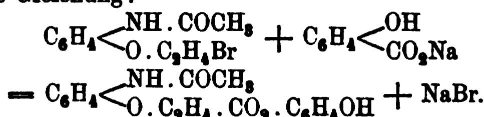
Chloride substituirter Salicylsäuren vom Typus



stellt die Actien-Gesellschaft für Anilinfabrikation (D.R.P. Nr. 89 596) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die entsprechenden substituirten Säuren dar. 20,7 k Dichlorsalicylsäure werden fein zerrieben mit 20,9 k Phosphorpentachlorid gemischt und die freiwillig eintretende Reaction durch gelindes Erwärmen zu Ende geführt. Man destillirt sodann das entstandene Phosphoroxychlorid unter vermindertem Druck ab und krystallisirt den Rückstand aus Petroläther um, oder wäscht das Rohproduct mit kaltem Petroläther aus. Das Dichlorsalicylsäurechlorid bildet weisse prismatische Krystalle, die bei 79° schmelzen. — Ersetzt man in dem vorstehenden Beispiel die Dichlorsalicylsäure durch äquivalente Mengen analog constituirter Säuren, so gelangt man ebenfalls zu den entsprechenden Chloriden; so erhält man unter Anwendung von 22,8 k Dinitrosalicylsäure das Dinitrosalicylsäurechlorid in Krystallen vom Schmelzpunkt 70° und unter Anwendung von 29,6 k Dibromsalicylsäure das Dibromsalicylsäurechlorid in Krystallen vom Schmelzpunkt 87°. — In gleicher Weise kann die Bromnitrosalicylsäure (3 : 5), sowie die Bromnitrosalicylsäure (5 : 3) und die entsprechenden Chlorderivate in ihre Chloride übergeführt werden. — Das Chlorid der Bromnitrosalicylsäure (3 : 5) schmilzt bei 95 bis 96°; das Chlorid der Bromnitrosalicylsäure (5 : 3) bei 56,5°. Die Chloride der Chlornitrosalicylsäure (3 : 5) und der Chlornitrosalicylsäure (5 : 3) sind bisher nicht im festen Zustande erhalten worden. — Mit Wasser gehen die Chloride in die Säuren, mit Alkohol in die Ester, mit primären und secundären Aminen in Amide über. Mit den Silbersalzen bilden die Chloride die Anhydride. — Die neuen Körper sind sehr reactionsfähig und finden speciell zur Darstellung von — pharmaceutischen Zwecken dienenden — Amiden substituirter Salicylsäuren Verwendung.

Zur Darstellung von Salicylsäureestern erhitzt man nach P. Schulze (D. R. P. Nr. 85 565) auf 140 bis 150° Lösungen bez. Gemische (bei festen Alkoholen) aus z. B.: 80 k Salicylmetaphosphorsäure mit a) 12 k Methylalkohol, oder mit b) 17 k Aethylalkohol, c) 39 k Benzylalkohol, d) 35 k Phenol, e) 53 k Naphtol. Die Operation nimmt man in einem Luft- oder Oelbade vor und rührt mit einem Rührwerk anfangs, bis die Lösung der Salicylmetaphosphorsäure erfolgt ist. — Es hat sich gezeigt, dass, wenn die Temperatur unter 155° gehalten wird, auch bei einem Ueberschuss des Hydroxylderivates des Benzols oder Naphtalins die Reaction im Sinne der Esterbildung verläuft. Zur Isolirung des Esters trennt man die entstandene Esterschicht von der Phosphorsäureschicht, wäscht mit Sodalösung und Wasser, entfernt, wenn es nöthig ist, einen etwaigen Ueberschuss des angewendeten Alkohols durch Destillation mit Dampf, indem das erste Destillat gesondert aufgefangen wird, und destillirt bez. krystallisirt den Ester. Die auf diese Weise dargestellten Ester sollen zum Theil wegen ihrer physiologischen Wirkung in der Medicin, zum Theil wegen ihres angenehmen Geruches in der Parfümerie Verwendung finden.

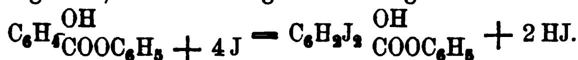
Zur Darstellung von Oxyphenacetinsalicylat werden nach Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 88 950) 1,6 k salicylsaures Natrium mit 2 k Chlorphenacetin innig gemengt und das Gemisch im Oelbad etwa ½ Stunde auf 170 bis 180° erhitzt; das entstandene Schmelzproduct wird zerkleinert und zunächst mit Wasser ausgekocht. Der ungelöste Rückstand wird sodann aus verdünntem Alkohol unter Zuhilfenahme von Thierkohle umkrystallisirt. Das Oxyphenacetinsalicylat scheidet sich in Form atlasglänzender Blättchen ab; es ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol; der Schmelzpunkt der neuen Verbindung liegt bei 132 bis 134°. In gleicher Weise gewinnt man durch Umsetzung des Bromphenacetins mit salicylsaurem Natrium dasselbe Oxyphenacetinsalicylat; die sich vollziehende Reaction zeigt folgende Gleichung:



$$C_6H_4<^{NH.COCH_3}_{O.C_2H_4Br} + C_6H_4<^{OH}_{CO_2Na}$$
$$= C_6H_4<^{NH.COCH_3}_{O.C_2H_4.CO_2.C_6H_4OH} + NaBr.$$

Die Untersuchung des so erhaltenen Oxyphenacetinsalicylats hat gezeigt, dass bei diesem Körper die störenden therapeutischen Eigenschaften der Bestandtheile, Salicylsäure und Oxyphenacetin, nicht hervortreten, wie dies bei der directen Verwendung dieser der Fall ist. Das Mittel wirkt bei acutem Gelenkrheumatismus in Dosen von 0,5 g zweistündlich sehr gut und hat ausser abundanter Schweisssecretion keinerlei unangenehme Nebenwirkungen bis jetzt erkennen lassen. Es scheint nach den vorliegenden Untersuchungen berechtigt, das Salicylsäure-Oxyphenacetin in Dosen von 0,5 g statt der bisher üblichen Salicylsäurepräparate zu verabreichen. Die Wirkung ist fast so sicher, wie bei der Salicylsäure; die unangenehmen Nebenwirkungen dieser fehlen.

Zur Darstellung des Phenylesters der Dijodsalicylsäure werden nach E. Herzfeld (D. R. P. Nr. 87 670) 43 g Salol in Alkohol gelöst und eine Lösung von 101 g Jod in der erforderlichen Menge Spiritus, sowie 22 bis 25 g Quecksilberoxyd unter häufigem Umschütteln zugesetzt, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist.



$$C_6H_4{}^{OH}_{COOC_6H_5} + 4\,J = C_6H_2J_2{}^{OH}_{COOC_6H_5} + 2\,HJ.$$

Die Jodverbindung scheidet sich alsdann, durchsetzt mit Quecksilberverbindungen, in voluminösen Flocken aus. Behufs Reingewinnung der Verbindung erwärmt man das Gemisch im Wasserbade. Es löst sich alsdann die Verbindung mit dem Jodquecksilber in dem Alkohol auf, während das nicht zerlegte Quecksilberoxyd sich zu Boden setzt. Nachdem die Lösung von dem abgesetzten Quecksilberoxyd abfiltrirt, lässt man erkalten, worauf die Jodverbindung nebst dem gelösten Jodquecksilber auskrystallisirt. Zur Beseitigung des letzteren wird nun die Verbindung in derselben Lauge auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich das Dijodsalol viel leichter löst als das Jodquecksilber. Die entstehende Lösung wird von dem noch ungelösten Jodquecksilber abfiltrirt. Beim Erkalten

scheidet sich das Dijodsalol mit noch wenig Jodquecksilber ab. Man erwärmt nun wieder in derselben Lauge auf dem Wasserbade, wobei wieder Jodquecksilber zurückbleibt. Nach dem Filtriren scheidet sich fast reines Dijodsalol aus, welches nun zur Entfernung der letzten Spuren Jodquecksilber in warmem Eisessig gelöst wird, aus welchem beim Erkalten das Dijodsalol analysenrein herauskrystallisirt.

Zur Darstellung von p-Jod-anaoxychinolin-o-sulfonsäure wollen die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 89600) in dem Verfahren des Pat. 72942 (J. 1894, 624) an Stelle der o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure die ana-Oxychinolin-o-sulfonsäure zur Jodirung bringen. — 2,4 k ana-Oxychinolin-o-sulfonsäure werden in 250 *l* Wasser unter Zusatz von 0,75 k Kaliumcarbonat heiss gelöst und dieser Lösung eine conc. Lösung von 1,7 k Jodkalium in Wasser zugegeben. In dieses zum Sieden erhitzte Gemisch trägt man unter lebhaftem Kochen und Rühren nach und nach 2,8 k Chlorkalk (25 Proc. activer Chlorgehalt) ein, kocht nach beendetem Eintragen noch einigemal auf und lässt alsdann das Reactionsgemisch vollständig erkalten. Hierauf lässt man unter äusserer Kühlung und unter Rühren 6 *l* verdünnte Salzsäure vom spec. Gew. 1,025 und zum Schluss noch 2,7 *l* conc. Salzsäure zulaufen. Man erhält dann einen dicken homogenen Brei, bestehend aus dem neutralen Calciumsalz der Jod-ana-oxychinolin-o-sulfonsäure, welches abgenutscht, mit Wasser ausgewaschen und nach dem Anrühren mit Wasser mit Salzsäure behufs Gewinnung der freien Jod-ana-oxychinolin-o-sulfonsäure zerlegt wird. — In ihren allgemeinen chemischen Eigenschaften entspricht diese p-Jod-ana-oxychinolin-o-sulfonsäure der m-Jod-o-oxychinolin-ana-sulfonsäure durchaus und unterscheidet sich von der letzteren nur in einigen untergeordneten physikalischen Eigenschaften: so besitzt sie eine etwas dunkler-gelbe Farbe, ist in Wasser etwas mehr löslich als das Loretin und zeigt auch einen um etwa 15° niedriger liegenden Schmelz- bezw. Zersetzungspunkt als das letztere.

Doppelverbindungen des Chlorjods mit Diazoverbindungen. Nach E. Froehlich (D. R. P. Nr. 87970) entstehen bei der Einwirkung von Chlorjod oder Chlorjodsalzsäure auf Diazoververbindung eigenthümliche, meist gelb gefärbte, krystallinische Doppelverbindungen, die als pharmaceutische Producte Verwendung finden sollen. Ihre leichte Jodabgabe sowohl, wie ihre Umwandlung in therapeutisch wirksame Phenole vermittels des in den Wundsecreten enthaltenen Wassers lassen sie dafür besonders geeignet erscheinen. Ein weiterer Vorzug besteht in ihrer vollkommenen Geruchlosigkeit. Die Analyse kennzeichnet die neuen Verbindungen als Chlorjoddiazochloride. Ihre allgemeine Formel ist XN_2Cl_2J, in welcher X den Rest irgend eines aromatischen Amines bedeutet. Zu einer auf bekannte Weise aus 10,7 Th. p-Toluidin erhaltenen salzsauren Diazotoluollösung in etwa 100 Th. Wasser lässt man bei 0° unter gutem Rühren 100 Th. einer wässerigen Lösung von Chlorjodsalzsäure (enthaltend 12,7 Th. Jod) ein-

fliessen. Es entsteht sofort ein hellgelber krystallinischer Niederschlag, den man abfiltrirt, erst mit säurehaltigem Wasser, dann mit wenig Alkohol wäscht und schliesslich auf porösen Platten zum Trocknen bringt. Die getrocknete Verbindung schmilzt bei 110° unter Zersetzung; die explosiven Eigenschaften des Diazotoluols hat er völlig verloren. Aus Alkohol krystallisirt er in schönen goldgelben Nadeln. Längere Zeit mit kaltem Wasser in Berührung, verwandelt er sich unter theilweiser Jodabspaltung in Kresol und Jodkresol. Die gleiche Umsetzung tritt beim Kochen momentan ein. Das Chlorjoddiazotoluolchlorid ist im trockenen Zustande sehr beständig. — In diesem Beispiel lässt sich die angewendete Chlorjodsalzsäure durch die äquivalente Menge Chlorjod (16,25 Th.) ersetzen, welches man in Substanz oder in wässeriger oder kochsalzhaltiger Lösung mit der Diazolösung vermischen kann. Die Wirkung, welche auch durch die Gegenwart von überschüssiger Salzsäure nicht beeinträchtigt wird, ist in allen Fällen dieselbe. Da ein Ueberschuss von Chlorjod auf den Verlauf der Reaction ohne Einfluss ist, kann man auch in umgekehrter Reihenfolge arbeiten, indem man die Diazolösung zur Chlorjodlösung gibt (endlich kann man, falls das betreffende Amin nicht schon an sich oder wenigstens nicht momentan mit Chlorjod reagirt, so operiren, dass man die Mischung von Chlorjod und Aminlösung mit Nitrit versetzt.

Zur Darstellung von Jodoformhexamethylenamin soll man nach A. Eichengrün und L. C. Marquart (D. R. P. Nr. 87 812) Jodoform mit Hilfe eines geeigneten Lösungsmittels auf Hexamethylenamin oder dessen Additionsproducte einwirken lassen. 14 g Hexamethylenamin werden in Alkohol gelöst und 39,4 g Jodoform in Pulverform oder in alkoholischer Lösung hinzugegeben, oder es werden die beiden Stoffe gemischt und mit Alkohol erwärmt, oder es wird Jodoform in alkoholischer Lösung mit alkoholischem Ammoniak und darauf mit Formaldehyd in alkoholischer Lösung oder in gasförmigem Zustande versetzt bezw. umgekehrt in ein Gemisch von alkoholischer Jodoform- und Formaldehydlösung Ammoniakgas eingeleitet. Man erhält auf diese Weise das Jodoformhexamethylenamin als weisses feines Pulver.

Nach dem Zusatzpat. 89 243 soll man Jodoform auf die Halogenalkyl- bezw. -alkylenderivate des Hexamethylenamins in einem geeigneten Lösungsmittel einwirken lassen. 29,6 g Aethylhexamethylenaminhydrojodid werden in absolutem Alkohol gelöst und zu der heissen Lösung 39,4 g Jodoform in alkoholischer Lösung zugefügt, kurze Zeit aufgekocht und dann erkalten gelassen. Beim Erkalten krystallisirt das neue Additionsproduct in centimeterlangen dunkelcitronengelben Nadeln aus, welche bei 128° zu schmelzen beginnen und in heissem Alkohol löslich, in Wasser und Aether unlöslich sind. Die Analyse gab Zahlen für $C_6H_{12}N_4C_2H_5J . CHJ_3$.

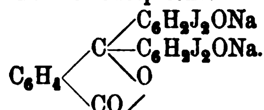
Jodabkömmlinge der Oxytriphenylmethane sollen nach A. Classen (D. R. P. Nr. 85 929) zu pharmaceutischen Zwecken dienen. Zur Darstellung derselben soll man Aurin oder Rosolsäure in

alkalischer Lösung mit Jod, Chlorjod, Chlorjodsalzsäure oder analogen Verbindungen oder mit Jodsalzen unter Benutzung eines das Jod in Freiheit setzenden Mittels (wie z. B. der elektrische Strom, Chlor, Brom, Chlorkalk u. s. w.) behandeln und u. U. die Jodverbindungen durch Zusatz von Säuren ausfällen. 10 g Aurin werden in 100 g Wasser, welches 20 g Natriumhydrat enthält, gelöst; hierzu lässt man eine Lösung von 26 g Jod und 30 g Jodkali in 300 cc Wasser langsam unter Umschütteln zufliessen. Ein merklicher Farbenumschlag tritt dabei nicht auf. Durch Zusatz von Salzsäure wird ein rothes Pulver gefällt, welches nach dem Filtriren durch Lösen in Natronlauge und Fällen mit Salzsäure gereinigt wird. (Z. angew. 1896, 304.)

Jodabkömmlinge des Phenolphtaleïns. Nach A. Classen (D. R. P. Nr. 85 930) wurde gefunden, dass sich das Phenolphtaleïn durch geeignete Behandlung mit Jod in Jodproducte überführen lässt, denen ausgezeichnete antiseptische Wirkungen zukommen sollen. Sie unterscheiden sich von den bisher dargestellten Jodderivaten der Oxykörper hauptsächlich dadurch, dass durch den Eintritt aller Jodatome in die Phenolkerne die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen frei bleiben und den resultirenden Verbindungen den Charakter starker Säuren verleihen. Sie sollen das Jodoform ersetzen. Das Jod kann entweder als solches, z. B. in Jodkaliumlösung oder anderen Mitteln gelöst, verwendet werden oder in Form seiner Salze unter Zusatz eines das Jod freimachenden Mittels, wie z. B. Chlorkalk, Chlor, Brom u. s. w. Als das wichtigste der das Jod aus seinen Verbindungen in Freiheit setzenden Mittel ist hier noch der elektrische Strom zu nennen. Endlich kann man das Jod auch in Form von Chlorjod oder Chlorjodsalzsäure oder ähnlichen Verbindungen anwenden. 30 g Phenolphtaleïn werden in 100 g Wasser, das 35 g Natriumhydrat enthält, gelöst, hierzu 140 g Jodkali in 200 g Wasser zugefügt und einige Stunden mit einem Strom bis 1,5 Amp. elektrolysirt. Der Farbenumschlag zeigt das Ende der Reaction an; man erwärmt nun so lange, bis der blaue Ton dem gelbbraunen gewichen ist, und fällt das Tetrajodphenolphtaleïn mit Salzsäure.

Nach fernerem Vorschlage desselben (D. R. P. Nr. 86 069) werden 20 g Phenolphtaleïn in 3,5 bis 4 *l* Wasser, welches 400 g Borax (oder ein anderes Borat oder Biborat) gelöst enthält, in der Wärme aufgelöst und dazu eine Lösung von 90 g Jod und 100 g Jodkali in 0,5 *l* Wasser (oder in einem anderen Lösungsmittel für Jod oder eine Lösung von jodsauren Salzen unter Zusatz eines das Jod freimachenden Mittels, wie Chlor, Brom, Chlorkalk) in der Wärme zugesetzt. Es tritt zuerst bei noch alkalischer Reaction der Flüssigkeit, welche von dem Ueberschuss an den alkalisch reagirenden borsauren oder biborsauren Salzen herrührt, die blaue Lösungsfarbe des Tetrajodphenolphtaleïns auf, welche bei weiterem Zusatz von Jod in Gelb umschlägt, wobei sich gleichzeitig der Jodkörper auszuscheiden beginnt. Die Reaction ist beendet, wenn die Flüssigkeit dauernd die Jodfarbe behält. Das abfiltrirte Reactionsproduct wird im Dampfstrom vom etwa anhaftenden Jod befreit und ist sofort rein.

Nach dem Zusatzpat. 87 785 wird Tetrajodphenolphtaleïn in Wasser, welches die berechnete Menge Natriumhydroxyd ($^1/_{10}$ des angewendeten Tetrajodphenolphtaleïns) enthält, gelöst und die Lösung zur Trockne verdampft. Das so gewonnene Salz stellt bei 100° getrocknet ein blaues Pulver dar, das in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwerer mit blauer Farbe löslich ist und der Formel entspricht:



Lässt man nun eine 5proc. Lösung dieses Natronsalzes zur Lösung von Alaun, Zinksulfat, Bleizucker, Eisenvitriol oder Eisenalaun, Mangansulfat in Wasser fliessen, so tritt Umsetzung ein; die Salze des Tetrajodphenolphtaleïns, welche in Wasser vollständig unlöslich sind, fallen aus. Verschwindet die blaue Farbe der Lösung des Natronsalzes beim weiteren Zusatz zu den Schwermetalllösungen nicht mehr, so ist die Umsetzung beendet. Die ausgeschiedene Salzmasse wird filtrirt, ausgewaschen und getrocknet.

Nach dem ferneren Zusatzpat. 88 390 werden an Stelle der Aetzalkalilösung andere Lösungsmittel, wie Ammoniak, Barytwasser, Alkohol, Aether, bei Gegenwart von Jodwasserstoffsäure bindenden Mitteln, wie Ammoniak, Barythydrat, Quecksilberoxyd, verwendet.

Ein festes wasserlösliches Antisepticum und Desinfectionsmittel entsteht nach Fritzsche & Co. (D. R. P. Nr. 88 520) durch Behandlung einer alkoholischen Lösung von Oxychinolin mit Kaliumpyrosulfat. Man löst 2 Mol. o-Oxychinolin in etwa der fünf- bis sechsfachen Menge siedenden Alkohols, trägt dazu unter gutem Umrühren nach und nach 1 Moleculargewichtstheil gepulvertes Kaliumpyrosulfat und kocht das Ganze am Rückflusskühler 10 bis 12 Stunden lang. Nach dem Erkalten ist der Inhalt des Gefässes zu einem zarten Krystallbrei erstarrt, der sich leicht absaugen, trocknen, pulvern und pressen lässt. Z. B. werden 29 k Oxychinolin in 120 k Alkohol gelöst und dazu, während ein Rührwerk den Kesselinhalt gut durchrührt, unter stetigem Erwärmen nach und nach 25 k fein gepulvertes Kaliumpyrosulfat eingetragen. Danach wird der ganze Kesselinhalt am Rückflusskühler bis zur Beendigung des Processes gekocht. Nach zehnstündiger Einwirkung ist die Umsetzung eine vollständige; man kühlt jetzt ab und gewinnt das Product durch Abschleudern oder Abfiltriren vom Alkohol. Die getrocknete Masse wird danach gepulvert oder gepresst.

Kresochin, welches von Fritzsche & Cp. als Desinficiens für Instrumente und die grobe Desinfection empfohlen und in den Handel gebracht wird, besteht aus neutralem trikresylsulfonsaurem Chinolin und einer losen Verbindung von Chinolin mit Trikresol; es enthält 33 Proc. Chinolin und 17 Proc. Trikresol. (Pharm. Centrh. 1896, 248.)

Zur Herstellung von Isochinolinabkömmlingen löst P. Fritsch (D. R. P. Nr. 86 561) Piperonalamidoacetal, ein Oel vom Siedepunkt 236,5° unter 46 mm Druck, das durch Vereinigung von Amidoacetal mit Piperonal gewonnen wird, in 4 Th. conc. Schwefelsäure und lässt 2 Tage stehen. Durch Soda wird die neue Base, die neben einem rothen Körper entsteht, abgeschieden und durch Krystallisation aus Benzin und Wasser gereinigt. Sie bildet feine Nadeln, deren Schmelzpunkt 124° ist. Die Lösungen der Salze fluoresciren. Das Pikrat zersetzt sich bei 235°, das Platinsalz schmilzt bei 265° noch nicht. — Durch Vereinigung von Amidoacetal mit m-Oxybenzaldehyd entsteht m-Oxybenzaldehydamidoacetal, das aus Benzin in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 71° krystallisirt. Diese Verbindung wird in etwa vierfacher Menge Schwefelsäure gelöst und nach etwa zweitägigem Stehen die verdünnte Lösung durch Soda gefällt. Das ausgeschiedene Oxyisochinolin kann aus verdünntem Alkohol krystallisirt werden; es bildet Blättchen vom Schmelzpunkt 226 bis 227°. Das Oxyisochinolin ist in Natronlauge löslich; durch Alkali und Aethyljodid alkylirt, liefert es das Aethoxyisochinolin, welches auch direct aus m-Aethoxybenzaldehyd gewonnen wird. — Die neuen Isochinolinderivate finden Verwendung für pharmaceutische Zwecke.

Zur Herstellung von Chinolinrhodanat werden nach A. P. Edinger (D. R. P. Nr. 86 251) 12,7 k Chinolin in 1,45 k Salzsäure (spec. Gew. 1,161) gelöst und eine Lösung von 10 k Rhodankalium zugesetzt. Es scheidet sich sofort das Chinolinrhodanat in farblosen Krystallen ab, welches, abfiltrirt und mit wenig Wasser gewaschen, rein ist. Das Chinolinrhodanat bildet farblose Krystalle vom Schmelzp. 140°, es ist in Wasser und Alkohol wenig löslich.

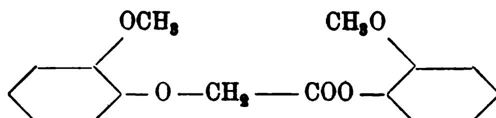
Derselbe (D. R. P. Nr. 86 148) hat gefunden, dass die Rhodanate und Alkylrhodanate des Pyridins und Chinolins und ihrer Derivate in Form ihrer Zink- und Wismuthrhodanatdoppelsalze besonders nützliche Verwendung für therapeutische Zwecke finden können. Zur Darstellung dieser Verbindungen werden Lösungen der Rhodanate oder Alkylrhodanate mit Lösungen von Zink- bez. Wismuthrhodanat gemischt. Zink- und Wismuthrhodanat werden nicht als solche, sondern nur in Lösung genommen, indem man z. B. Chlorzink oder Wismuthnitrat mit der berechneten oder auch überschüssigen Menge Ammonium- oder Kaliumrhodanat in Wasser löst. Die Zinkdoppelrhodanate sind gut krystallisirende, in heissem Wasser leicht lösliche weisse oder gelbrothe Verbindungen, deren Zusammensetzung der allgemeinen Formel (Basis $RSCN)_2Zn(SCN)_2$ entspricht. Die Zusammensetzung der Wismuthrhodanate entspricht der allgemeinen Formel (Basis $RSCN)_3Bi(SCN)_3$; sie sind gelblich bis roth gefärbt, schmelzen theilweise unter Wasser und sind auch in heissem Wasser wenig löslich. — Eine Lösung von 13,8 k Pyridinrhodanat in etwa 30 *l* Wasser wird mit einer concentrirten wässerigen Lösung von 9 k Zinkrhodanat versetzt. Es entsteht sofort ein weisser Niederschlag von Pyridinzinkrhodanat, welches, aus heissem Wasser

umkrystallisirt, in grossen farblosen Nadeln erhalten wird und den Schmelzp. 195° besitzt.

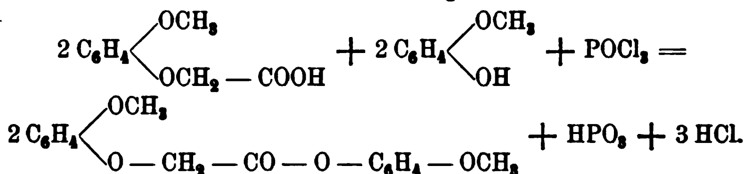
Benzoyltriaceton- und Benzoylbenzaldiacetonalkamin. Nach Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) (D. R. P. Nr. 90069) bilden sich Verbindungen, die local anästhesirende, überhaupt alkaloidartige Eigenschaften besitzen, indem man im Triacetonalkamin und Benzaldiacetonalkamin das Hydroxylwasserstoffatom durch Benzoyl nach bekannten Methoden ersetzt. 1 k gepulvertes salzsaures Triacetonalkamin wird mit 1 k Benzoylchlorid so lange auf 140 bis 150° erhitzt, als sich Chlorwasserstoff entwickelt. Der homogene Syrup wird nach dem Erkalten in Eiswasser gegossen und diese Lösung zur Entfernung überschüssigen Benzoylchlorids wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Sodalösung fällt aus der mit Aether erschöpften salzsauren Lösung das Benzoyltriacetonalkamin als farblosen krystallinischen Niederschlag, der der Flüssigkeit durch Aether entzogen wird. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt die Verbindung als farblose krystallinische Masse zurück, die in Wasser sehr schwer, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich ist und sich mit anorganischen und organischen Säuren zu neutralen Salzen verbindet. Der Schmelzpunkt des Benzoyltriacetonalkamins liegt bei 97°. — 1 k gepulvertes salzsaures Benzaldiacetonalkamin wird mit 1 k Benzoylchlorid so lange auf 125° erhitzt, als noch Chlorwasserstoff entweicht. Die Schmelze wird in Eiswasser gegossen und zur Entfernung überschüssigen Benzoylchlorids wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Natronlauge fällt aus der mit Aether erschöpften Lösung das Benzoylbenzaldiacetonalkamin als Oel, das in Aether aufgenommen wird. Nach dem Abdestilliren der über Kalihydrat getrockneten ätherischen Lösung bleibt die Base als bald erstarrender Syrup zurück. Aus Ligroïn krystallisirt die Verbindung in farblosen, bei 94° schmelzenden Prismen, die in Alkohol, Aether und Chloroform leicht, in Ligroïn schwer löslich sind. Mit anorganischen und organischen Säuren verbindet sich die Base zu neutral reagirenden Salzen.

Zur Darstellung von Alphoxylessigsäurealphylestern und deren höheren Homologen werden nach Angabe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 85490) Alphoxylessigsäuren oder deren höhere Homologe mit Phenolen bei Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels condensirt. Zur Darstellung dieser neuen Producte verfährt man im Allgemeinen in der Weise, dass man die Phenoxylessigsäuren mit den Phenolen bei Gegenwart eines geeigneten Condensationsmittels, wie z. B. den Chloriden des Phosphors, erhitzt. Als Ausgangsmaterialien dienen die Phenoxyl- bezw. Naphtoxylessigsäure, es können auch deren Analoge, wie z. B. die im Pat. 79514 als Kresoxacetsäuren bezeichneten Säuren, sowie die Alkyloxyphenoxacetsäuren und analoge Derivate verwendet werden. Dieselben lassen sich sämmtlich aus den Alkaliverbindungen der betreffenden Phenole und Monochloressigsäure darstellen. Es wurde so aus m-Kresol das

Oxyessigsäurederivat als eine aus Wasser in Nadeln krystallisirende Substanz vom Fp. 102 bis 103°, aus p-Kresol die in Blättchen krystallisirende p-Kresoxylessigsäure vom Fp. 154°, aus Guajacol die o-Methoxyphenoxylessigsäure in Form bei 115 bis 116° schmelzender Nadeln erhalten. — Die Darstellung der Alphylester aus diesen Alphoxylessigsäuren wird an folgendem Beispiel erläutert: o-Methoxyphenoxylessigsäureguajacylester



20 Th. o-Methoxyphenoxylessigsäure, 13,6 Th. Guajacol und 8,4 Th. Phosphoroxychlorid werden am Rückflusskühler bei 105 bis 110° im Oelbad so lange erhitzt, bis die Salzsäureentwickelung aufhört. Die Reaction verläuft hierbei nach der Gleichung:



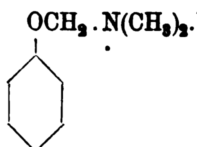
$$2\,C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OCH_3\\ OCH_2 - COOH\end{matrix}\right. + 2\,C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OCH_3\\ OH\end{matrix}\right. + POCl_3 =$$

$$2\,C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OCH_3\\ O - CH_2 - CO - O - C_6H_4 - OCH_3\end{matrix}\right. + HPO_3 + 3\,HCl.$$

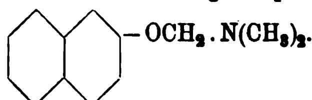
Das Reactionsgemisch wird zur Befreiung von Phosphorsäure und Salzsäure mit Wasser ausgelaugt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. — Der o-Methoxyphenoxylessigsäureguajacylester krystallisirt in kleinen farblosen Nädelchen, schmilzt bei 80°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Holzgeist, Aethylalkohol, Aceton und Benzol, schwer löslich in Ligroïn. — Er ist geruchlos und fast geschmacklos. Seine Analyse entspricht $C_{16}H_{16}O_5$. — An Stelle der freien Säuren können auch ihre Salze und statt Phosphoroxychlorid auch Phosphorpentachlorid oder andere wasserentziehende Mittel dienen. — Beim Ersatze der o-Methoxyphenoxylessigsäure durch die analogen Derivate oder des Guajacols durch andere Phenole gelangt man in analoger Weise zu den anderen aromatischen Estern der Alphoxylessigsäuren. Auch lassen sich an Stelle der Alphoxylessigsäuren die sich von den höheren Homologen der Essigsäure ableitenden Alphoxylessigsäuren verwenden.

Zur Umwandlung von Phenolen, Naphtolen bezw. Dioxynaphtalinen in neue, in Alkalien unlösliche Producte, welche an Stelle der Hydroxylgruppen den Atomcomplex $-OCH_2N\langle^R_R$ (R = Alkylreste secundärer Amine) enthalten, geschieht nach Angabe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 89 979) dadurch, dass man auf die ersteren bei Gegenwart von Formaldehyd secundäre Amine der Fettreihe einwirken lässt. — Zu einer Lösung von 9,4 k Phenol in etwa 50 *l* Alkohol werden 13,5 k einer wässerigen 33proc. Dimethylaminlösung und hierauf 7,5 k einer 40proc. Form-

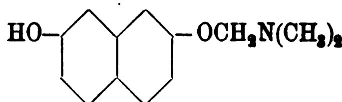
aldehydlösung hinzugegeben. Die Masse erwärmt sich von selbst, und nach Verlauf einiger Zeit ist die Bildung der neuen Base vollendet. Man destillirt den Alkohol ab, nimmt die Salzsäure auf, filtrirt und versetzt die nicht zu verdünnte Lösung mit concentrirter Natronlauge, wobei sich die Base als farbloses, in Wasser ziemlich leicht lösliches Oel abscheidet. Dieselbe besitzt folgende Zusammensetzung:



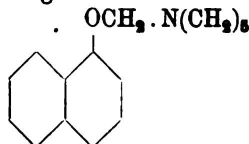
14,4 k β-Naphtol werden in etwa 50 *l* Alkohol gelöst und zu dieser alkoholischen Lösung fügt man 13,5 k Dimethylaminlösung (33proc.) und hierauf 7,5 k Formaldehyd (40proc.), wobei starke Erwärmung eintritt. Nach dem Erkalten krystallisirt die Base in grossen blätterigen Krystallen vom Schmelzpunkt 76° aus. Dieselbe ist in verdünnten Säuren leicht löslich, in Alkalien unlöslich. Beim Kochen mit Alkalien zersetzt sie sich. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel:



Eine Auflösung von 32 k $\beta_1\beta_4$-Dioxynaphtalin in 200 *l* Alkohol wird mit 27 k einer 33proc. Dimethylaminlösung und hierauf mit 15 k einer 40proc. Formaldehydlösung versetzt. Unter Selbsterwärmung geht die Reaction vor sich. Beim Erkalten krystallisirt die neue Base in schwach gelblich gefärbten Krystallkörnern aus, die durch Umlösen aus Alkohol gereinigt werden können. Die so gebildete Base von der Formel:



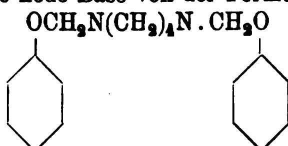
schmilzt gegen 160° und löst sich in Säuren und Alkalien. — Beim Vermischen einer Lösung von 14,4 k α-Naphtol in 150 *l* Alkohol mit 8,5 k Piperidin und 7,5 k einer 40proc. Formaldehydlösung tritt lebhafte Selbsterwärmung ein, indem sich glatt die Base:



bildet, welche beim Erkalten in farblosen Nadeln ausfällt. Durch Umkrystallisiren aus Aceton wird dieselbe in prismatischen Nadeln vom Schmelzpunkt 135° erhalten. Sie ist unlöslich in Wasser und Alkalien, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol. Die in

analoger Weise aus β-Naphtol + Formaldehyd + Piperidin erhaltene Base schmilzt bei 96°. — Während die aus Phenol gewonnene Base bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, sind die aus p-Kresol bezw. Thymol + Formaldehyd + Piperidin entstehenden Producte fest und gut krystallisirbar. Ihre Schmelzpunkte liegen bei 45° bezw. 149°. — 18 k Phenol, 16 k Formaldehyd (40proc.) und 9 k Piperazin werden in Alkohol gelöst. Nach erfolgter Lösung findet sofort die Reaction unter Erwärmung statt. Die neue Base von der Formel:

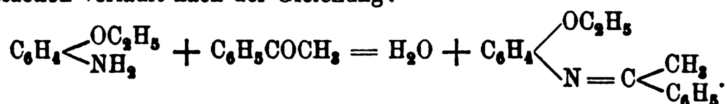
$OCH_2N(CH_2)_4N.CH_2O$



scheidet sich beim Erkalten als Oel ab, welches allmählich zu Krystallen erstarrt. Der Schmelzpunkt liegt bei 110°. — Analog verläuft der Process, wenn man in obigen Beispielen an Stelle der dort benutzten Hydroxylverbindungen (Phenol, Naphtol, Dioxynaphtalin) andere im aromatischen Kern durch Hydroxylgruppen substituirte Substanzen, z. B. Kresol, Thymol u. dgl., verwendet. — Die so entstehenden Producte lösen sich in verdünnten Säuren und sind, sofern sie keine weiteren, die Alkalilöslichkeit bedingenden Gruppen (wie Hydroxylgruppen u. dgl.) enthalten, in Alkalien unlöslich. — Es wird bemerkt, dass ein Theil der Producte die Fähigkeit besitzt, sich mit Diazoverbindungen zu kuppeln und dabei neue Azofarbstoffe zu liefern, während in pharmaceutischer Beziehung alle Producte die Fähigkeit besitzen, Harnsäure sehr leicht in Lösung zu bringen und gleichzeitig die Körpertemperatur in kurzer Zeit um ein Bedeutendes herabzudrücken. Die bezüglichen physiologischen Versuche sind jedoch noch nicht zum Abschlusse gekommen.

Zur Herstellung einer schwefelhaltigen Verbindung $C_9H_6S_2O$ werden von denselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 87 931) 2 Th. Zimmtsäureäthylester und 1 Th. Schwefel 8 bis 10 Stunden auf 250 bis 260° erhitzt, wobei Alkoholabspaltung eintritt. Wenn kein Alkohol mehr entweicht und die Reaction beendigt ist, lässt man erkalten und krystallisirt aus heissem Alkohol um, wobei ein dunkel gefärbtes Harz, das noch Schwefel enthält, ungelöst bleibt. Das Product wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aceton oder ähnlichen Lösungsmitteln und Entfärben mit Thierkohle gereinigt. — Gleiche Theile Ester und Schwefel werden unter Rühren und Abdestilliren des Alkohols eine Stunde lang auf 255° erhitzt. Die Schmelze wird mit Aceton extrahirt, wobei Schwefel ungelöst zurückbleibt, und die Lösung abgekühlt, die zu einem Brei von Nadeln erstarrt. Das so erhaltene Product wird nochmals aus Aceton umgelöst und ist identisch mit dem obigen. — Das neue Product ist ausgezeichnet durch seine therapeutische Wirkung, durch welche es die bekannten schwefelhaltigen Präparate, welche bisher Verwendung gefunden haben, zu ersetzen geeignet ist.

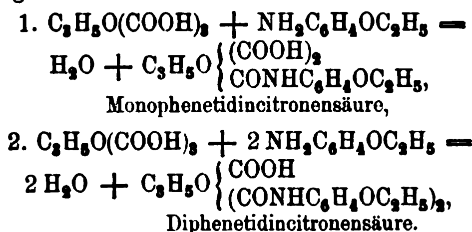
Acetophenonphenetidid entsteht nach *Valentiner & Schwarz* (D. R. P. Nr. 87 897), wenn man Acetophenon und p-Phenetidin im Verhältniss ihrer Moleculargewichte am Rückflusskühler für sich oder mit Wasser entziehenden Mitteln erhitzt. Beim Erkalten erstarrt das Reactionsproduct krystallinisch, und das Acetophenonphenetidid kann durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:



$$C_6H_4<^{OC_2H_5}_{NH_2} + C_6H_5COCH_3 = H_2O + C_6H_4<^{OC_2H_5}_{N = C<^{CH_3}_{C_6H_5}}.$$

Das Acetophenonphenetidid ist eine in schönen citronengelben Nadeln krystallisirende Verbindung, die in heissem Alkohol, sowie in Aether und Eisessig leicht, in Wasser dagegen nicht löslich ist. Es schmilzt bei 88° und addirt leicht zwei Atome Brom unter Bildung eines Dibromacetophenonphenetidids. Das Acetophenonphenetidid soll als *antithermisches* Mittel in der Pharmacie Verwendung finden.

Mono- und Diphenetidincitronensäure entstehen nach *F. v. Heyden Nachf.* (D. R. P. Nr. 87 428) beim Erhitzen von p-Amidophenetol mit Citronensäure durch Wasserabspaltung nach folgenden Reactionsgleichungen:



$$1.\ C_3H_5O(COOH)_3 + NH_2C_6H_4OC_2H_5 =$$
$$H_2O + C_3H_5O\begin{cases}(COOH)_2\\ CONHC_6H_4OC_2H_5,\end{cases}$$

Monophenetidincitronensäure,

$$2.\ C_3H_5O(COOH)_3 + 2\,NH_2C_6H_4OC_2H_5 =$$
$$2\,H_2O + C_3H_5O\begin{cases}COOH\\ (CONHC_6H_4OC_2H_5)_2,\end{cases}$$

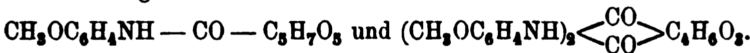
Diphenetidincitronensäure.

Man erhitzt 42 k Citronensäure mit 27,5 k p-Amidophenetol mehrere Stunden auf 100 bis 200°. Die Reactionsmasse wird hierauf in Sodalösung gelöst. Etwa mitgebildete Diphenetidincitronensäure bleibt ungelöst. Aus der filtrirten Lösung fällt auf Zusatz von Salzsäure *Monophenetidincitronensäure*, welche durch Umkrystallisiren aus Chloroform oder Wasser chemisch rein erhalten wird. — Nimmt man bei obiger Vorschrift 55 k p-Amidophenetol statt 27,5 k, so erhält man die *Diphenetidincitronensäure*. Das Reactionsproduct wird mit verdünnter Natronlauge gekocht, wobei das in überschüssiger Natronlauge sehr schwer lösliche Natronsalz entsteht. Man filtrirt ab, behandelt den Rückstand mit viel heissem Wasser, wobei das Natronsalz der Diphenetidincitronensäure in Lösung geht. Dieses wird durch Filtriren von etwa vorhandenem, ungelöst bleibendem neutralen Citrophenetidid getrennt. Aus dem Filtrat fällt auf Zusatz von Salzsäure die Diphenetidincitronensäure aus, welche aus Alkohol umkrystallisirt wird. — Statt der blossen Anwendung von Hitze kann man die auf Wasserabspaltung beruhende Reaction auch durch Zusatz der bekannten wasserentziehenden

Mittel bewirken. An Stelle der Citronensäure kann man auch die äquivalente Menge Citronensäureester oder Citronensäurechlorid anwenden. Bei Anwendung der Ester muss man das mit p-Amidophenetol erhaltene Reactionsproduct mit Natronlauge aufkochen, um sicher zu sein, dass alle Estergruppen verseift sind. — Die Monophenetidincitronensäure bildet ein weisses, krystallinisches Pulver oder grosse wasserhelle Krystalle. Sie ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser. Sie schmeckt und reagirt sauer und löst sich unter Aufbrausen in Sodalösung. Sie schmilzt bei 72°. Ueber Schwefelsäure verliert sie bei gewöhnlicher Temperatur langsam Wasser; beim Erwärmen auf 100° verliert sie sehr schnell ein Molecül Wasser. 2,0025 g verloren bei 100° 0,1125 g Wasser, entsprechend 5,62 Proc. Der Berechnung nach müssen 100 g Monophenetidincitronensäure bei Verlust eines Molecüls Wasser 5,78 g Wasser abgeben. Die Monophenetidincitronensäure geht also nach der Gleichung $C_{14}H_{17}O_7N - H_2O = C_{14}H_{15}O_6N$ in einen wasserärmeren Stoff über, welcher bei 129° schmilzt und wahrscheinlich in der Schmelze aus Phenetidin und Citronensäure vorhanden ist. Aus heissem Wasser krystallisirt dieser Stoff wieder mit dem Schmelzpunkt 129° aus. Beim Erwärmen mit Sodalösung aber nimmt das dabei gebildete Natriumsalz wieder 1 Molecül Wasser auf, und beim Ansäuern erhält man dann wieder die Phenetidincitronensäure vom Schmelzpunkt 72°. — Die Elementaranalyse ergab für Monophenetidincitronensäure, lufttrocken, $C_{14}H_{17}O_7N$; — Monophenetidincitronensäure, bei 100° getrocknet, $C_{14}H_{15}O_6N$. — Die Diphenetidincitronensäure ist ein weisses Pulver, schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Natronlauge, besonders beim Erwärmen. Das Natriumsalz ist in Wasser löslich, in alkoholischen Flüssigkeiten aber fast unlöslich. Die Diphenetidincitronensäure schmilzt bei 179°. — Die Elementaranalyse entsprach der Formel $C_3H_5N\begin{cases}COOH\\(CONHC_6H_4OC_2H_5)_2\end{cases}$. — Die Mono- und Diphenetidincitronensäure und ihre Salze sind Arzneistoffe, welche sich durch ihre niederschlagende, antipyretische und analgetische Wirkung, durch das Fehlen von schädlichen Nebenwirkungen, durch schnellen Eintritt der Wirkung und durch die Sicherheit der Wirkung auszeichnen. Von Phenacetin und Lactophenin unterscheiden sich die neuen Stoffe, besonders die Monosäure, durch grössere Löslichkeit in körperwarmem Wasser bezw. in alkalischen Flüssigkeiten. In Folge dessen gelangt besonders die Monosäure schneller und vollständiger zur Resorption als Phenacetin und Lactophenin. Die Wirkung ist deshalb auch eine entsprechend schnellere und zuverlässigere. — Von allen bisher angewendeten Säurederivaten des p-Amidophenetols unterscheiden sich die neuen Producte dadurch, dass sie Säuren sind, also Salze bilden. Sie können deshalb in Form der in der Therapie aus vielen Gründen bevorzugten Natriumsalze verbraucht werden, und sie können mit beliebigen Basen, besonders Alkaloiden, zu Salzen vereinigt werden behufs Herbeiführung combinirter Arzneiwirkungen. Vor den anderen bisher angewendeten Säurederivaten des

p-Amidophenetols zeichnen sich die neuen Stoffe ferner dadurch aus, dass sie neben der Wirkung des Amidophenetols diejenige der Citronensäure besitzen. Die Derivate des Amidophenetols haben bekanntlich eine schwächende Wirkung auf das Herz, welche bis zum Collaps führen kann. Die Citronensäure dagegen wirkt bekanntlich belebend und anregend auf das Herz, so dass in den neuen Stoffen die herzschwächende Wirkung des Amidophenetols durch die anregende Wirkung der Citronensäure geschwächt bezw. aufgehoben ist. Die neuen Arzneistoffe werden deshalb selbst in grossen Dosen vertragen. Sie scheinen nach den bisherigen Erfahrungen vollständig ungiftig zu sein.

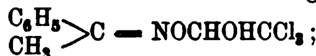
Nach dem Zusatzpat. 88 548 lassen sich in gleicher Weise die Anisidincitronensäuren herstellen, wenn man das Phenetidin durch p-Anisidin ersetzt. Die so erhaltenen neuen Stoffe haben die Zusammensetzung:



$$CH_3OC_6H_4NH - CO - C_5H_7O_5 \text{ und } (CH_3OC_6H_4NH)_2{<}^{CO}_{CO}{>}C_4H_6O_3.$$

Sie üben eine stärkere analgetische Wirkung aus, als die Phenetidincitronensäuren.

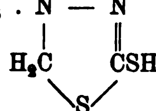
Chloralacetophenonoxim erhält man nach A. C. Jensen (D. R. P. Nr. 87 932) durch Paarung von Chloral und Acetophenonoxim. 14,8 k Chloral werden in 10 k Benzol gelöst und in kleinen Portionen in die gut gekühlte Lösung von 13,5 k Acetophenonoxim in 15 k Benzol eingetragen. Die Verbindung geht gleich vor sich und erhält man beim theilweisen Verdunsten der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur sofort ein reines Product. Aus der Mutterlauge kann man durch ferneres Verdunstenlassen oder Abdestilliren, am besten im luftleeren Raum, noch weitere Krystallmengen gewinnen, welche durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Selbstverständlich kann man die Verbindung auch durch directes Zusammenbringen der Stoffe herstellen, doch ist die Verdünnung durch ein Lösungsmittel zur Milderung der Reaction vorzuziehen. Das Chloralacetophenonoxim hat die Zusammensetzung:



$$^{C_6H_5}_{CH_3}{>}C = NOCHOHCCl_3;$$

es bildet aus Benzol krystallisirt grosse farblose harte Prismen, welche bei 81° schmelzen und leicht in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Benzol und Petroläther löslich sind. In Wasser ist es fast unlöslich. Es wirkt schlafmachend und muskelerschlaffend.

Thiobiazolinabkömmlinge von M. Busch (D. R. P. Nr. 85 568) sind für pharmaceutische Zwecke bestimmt. Zur Herstellung von Phenylthiobiazolinsulfhydrat C_6H_5 . N — N



werden 20 Th. phenylsulfocarbazinsaures Kalium in 100 Th. Wasser in der Kälte gelöst, mit 10 Th. 40proc. Formaldehyd versetzt und langsam

auf 40 bis 50° erwärmt. Nach dem Erkalten filtrirt man von geringen harzigen Ausscheidungen und versetzt mit 10 Th. concentrirter Salzsäure oder 4 Th. Eisessig; durch anhaltendes Schütteln verwandelt man das sich milchig ausscheidende Reactionsproduct in eine harzige Masse, die bald erstarrt. Zum Umkrystallisiren eignet sich am besten Benzol; man erhält daraus das neue Biazolderivat in Krystalldrusen, die sich aus weissen, derben Blättchen zusammensetzen; diese besitzen den Schmelzpunkt 112°. — Statt durch Erhitzen kann die Reaction auch durch mehrstündiges Stehen bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Zusatz eines Condensationsmittels beendet werden. Als Condensationsmittel hat sich besonders Aetzkali bewährt, sowie andere alkalische Condensationsmittel. — Um das neue Mercaptan in das Kalisalz überzuführen, wird dasselbe mit wenig Wasser aufgeschwemmt und mit concentrirtem wässerigem Aetzkali versetzt, wobei zunächst Lösung stattfindet. Auf Zusatz von mehr Alkali scheidet sich allmählich das Kalisalz in silberglänzenden Blättchen aus. — Ersetzt man in vorstehendem Beispiel den Formaldehyd durch die äquivalente Menge eines anderen Aldehydes der Fettreihe, wobei man eventuell zweckmässig in mehr oder minder verdünnt alkoholischer Lösung arbeitet, so erhält man die Homologen des vorgenannten Biazolderivates, die diesem ganz ähnlich sind. — Auch mittels Aldehyden der aromatischen Reihe verläuft die Reaction in demselben Sinne.

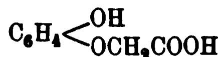
Zur Darstellung von Brenzcatechinmonoacetsäure soll man nach W. Majert (D. R. P. Nr. 87336) 1 Mol. Chloressigsäure bei Gegenwart von Alkali oder kohlensaurem Alkali auf 1 Mol. Brenzcatechin einwirken lassen. 8,25 k Chloressigsäure und 11 k Brenzcatechin werden in 45 *l* Wasser gelöst. In die am aufsteigenden Kühler kochende Lösung lässt man ganz allmählich eine Lösung von 8 k Natriumhydroxyd in 20 *l* Wasser oder eine entsprechende Menge Sodalösung einfliessen und erhält im Kochen, bis die Lösung neutral reagirt. Nach dem Erkalten erstarrt die Lösung zu einem Brei von Krystallen des brenzcatechinmonoacetsauren Natriums. Man saugt die Mutterlauge ab und reinigt das Salz durch Umkrystallisiren aus Wasser. Die aus dem Salz abgeschiedene Säure



$$C_6H_4<^{OCH_2COOH}_{OH}$$

ist in Wasser ziemlich leicht löslich, krystallisirt aus demselben in weissen Nadeln. Das brenzcatechinmonoacetsaure Natrium soll sich als ein ganz hervorragendes Mittel gegen die Phthisis und Appetitlosigkeit bewährt haben.

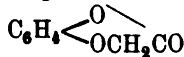
Zur Reingewinnung der Brenzcatechinmonoxacetsäure



$$C_6H_4<^{OH}_{OCH_2COOH}$$

soll man nach G. Tobias (D. R. P. Nr. 89593) die mit Dioxacetsäure oder anderen von der Darstellung herrührenden Beimengungen verun-

reinigte Brenzcatechinmonoxacetsäure in Form ihres beim Erhitzen dieser Säure entstehenden leichtflüchtigen inneren Anhydrids



der Destillation unterwerfen und aus dem Destillat die Säure oder zunächst deren Salze nach bekannten Methoden zurückgewinnen. Die reine Brenzcatechinmonoxacetsäure soll als Arzneimittel verwendet werden.

Zur Darstellung von p-Acetäthylamidophenylkohlensäuremethylester, p-Acetmethylamidophenylkohlensäuremethylester und -äthylester, wollen die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 89 595) nach dem Verfahren des Pat. 79 098 (J. 1895, 614) Acetyläthyl-p-amidophenol mit Chlorkohlensäuremethylester und Acetylmethyl-p-amidophenol mit Chlorkohlensäureäthyl- und -methylester umsetzen. Die neuen Verbindungen finden Verwendung als Medicamente.

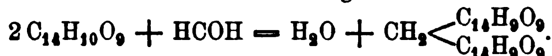
Carbophosphid, $CO(PH_2)_2$, derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 89 599) soll ein wichtiges Arzneimittel werden. Man leitet einen Strom von Phosphorwasserstoffgas in eine Lösung von Phosgen in Toluol oder Chloroform; nach kurzer Zeit färbt sich die Lösung gelb, und es scheidet sich die neue Verbindung in Form eines gelben Pulvers ab. Dieses wird abgesaugt und zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen. Das neue Product ist in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich, unter der andauernden Einwirkung von Wasser zerfällt es unter Bildung von Kohlensäure.

Zur Darstellung eines Condensationsproductes von Codeïn mit Formaldehyd, welches für medicinische Zwecke verwendet werden soll, werden nach Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 89 963) 3 Th. Codeïn mit gleicher Menge concentrirter Salzsäure und 0,2 Th. 40proc. Formaldehyd in zehnfacher Menge Wasser gelöst und 5 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Die blau fluorescirende Lösung wird kalt mit Soda gefällt, der entstehende schleimige Niederschlag filtrirt und mit Wasser gewaschen; er erhärtet firnissartig. Das salzsaure Dicodeylmethan schmilzt bei 140° unter Aufschäumen. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich; die Lösung reagirt neutral. Durch Eisenchlorid wird die wässerige Lösung nicht verändert. Quecksilberchlorid ruft einen weissen, flockigen Niederschlag hervor, Platinchlorid einen hellgelben. Uebergiesst man die Substanz mit eisenoxydhaltiger Schwefelsäure, so erhält man eine blauviolette Lösung.

Verbindung von Aloïn und Formaldehyd. Versetzt man nach E. Merck (D. R. P. Nr. 86 449) eine Lösung von Aloïn und Formaldehyd mit einem Condensationsmittel, z. B. conc. Schwefelsäure, so scheidet sich eine neue Verbindung als gelber, flockiger Niederschlag ab, der in Wasser nicht, wohl aber in Alkalien löslich ist. Eine heisse Lösung von 10 k Aloïn in 20 k Wasser und 10 k 40proc. Formaldehyd wird mit 10 k conc. Schwefelsäure versetzt, das Condensationsproduct

scheidet sich als gelber, flockiger, zum Theil harziger Niederschlag ab, der nach dem Auswaschen der Schwefelsäure mit Wasser pulverförmig wird. Das Product wird dann vollkommen ausgewaschen, abgepresst und getrocknet. Die Verbindung soll zu *Arzneizwecken* Anwendung finden und besitzt erhebliche Vorzüge vor dem Aloïn, indem sie in Folge ihrer Schwerlöslichkeit anhaltender wirkt und nicht den intensiv bitteren Geschmack des Aloïns besitzt.

Ein Condensationsproduct aus Tannin und Formaldehyd erhält man nach E. *Merck* (D. R. P. Nr. 88 082) durch Zusatz eines Condensationsmittels zu einer Lösung der beiden Stoffe:



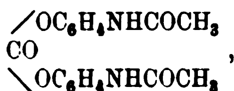
$$2\,C_{14}H_{10}O_9 + HCOH = H_2O + CH_2 < \begin{matrix} C_{14}H_9O_9 \\ C_{14}H_9O_9 \end{matrix} .$$

5 k Tannin werden in heissem Wasser gelöst, 10 k etwa 30proc. Formaldehyd zugegeben und alsdann so lange concentrirte Salzsäure hinzugefügt, als noch ein Niederschlag entsteht; der Niederschlag wird in der Filterpresse gewaschen und abgepresst und sodann bei nicht zu hoher Temperatur getrocknet. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Das Präparat soll als Arzneimittel Anwendung finden, da es sich als ein ausgezeichnetes Mittel sowohl bei innerer Verabreichung gegen Darmkatarrh, als bei äusserlicher Anwendung gegen übermässige Schweissabsonderung (Schweissfüsse), nässende Ausschläge, übelriechende Wunden, sowie überhaupt als antiseptisch wirkendes, desinficirendes und trocknendes Mittel bewährt hat. Vor dem Tannin in Lösung, rein oder in Mischungen, hat es den grossen Vorzug, dass es sich gegen Eiweissstoffe, Schleimhäute, Leim, Pepton, Schleim u. dgl. indifferent verhält, daher auch dort seine Wirkungen zu entfalten vermag, wo das Tannin sofort durch seine Eigenschaft, mit den gewebebildenden Substanzen feste, unlösliche Verbindungen einzugehen, unwirksam gemacht wird. So wird das Tannin z. B. im Magen sofort an eiweissartige Stoffe gebunden und kann nicht in wirksamer Form in den Darm gelangen.

Condensationsproducte aus Gerbsäuren mit Formaldehyd erhält E. *Merck* (D. R. P. Nr. 88 841) durch Benutzung des im Pat. 88 082 beschriebenen Verfahrens unter Ersatz von Tannin durch beliebige andere Gerbsäuren. — Von den Gerbstoffen, welche zur Untersuchung herangezogen wurden, werden genannt: Myrobalanen, Quebrachoholz, Ratanhia, Eichenrinde, Fichtenrinde, Wallnuss, Catechu. Zur Herstellung der entsprechenden Formaldehydverbindungen werden die Auflösungen der betreffenden Gerbsäuren in Wasser mit Formaldehydlösung in geringem Ueberschuss versetzt und entsprechende Mengen Salzsäure oder eines anderen Condensationsmittels zugefügt; der entstandene Niederschlag wird in der Filterpresse gut ausgewaschen, abgepresst und bei nicht zu hoher Temperatur getrocknet. An Stelle der Auflösungen der isolirten Gerbsäuren können auch die gereinigten, die betreffenden Säuren enthaltenden Extracte der entsprechenden gerbstoffhaltigen Materialien angewendet werden. Die Verbindungen der Gerbsäuren mit Formaldehyd werden als *Tannoforme* bezeichnet. — 15 k der be-

treffenden Gerbsäure werden in 100 k Wasser aufgelöst, 15 k 40proc. Formaldehydlösung und concentrirte Salzsäure bis zur vollständigen Fällung (20 bis 30 k, je nach der Natur der angewendeten Gerbsäure) zugesetzt. Der Niederschlag wird in der Filterpresse bis zur Entfernung der Salzsäure gewaschen, abgepresst und bei nicht zu hoher Temperatur getrocknet.

Darstellung von Kohlensäureäthern, abgeleitet von p-Oxyphenylurethanen bez. von acidylirten p-Amidophenolen von der allgemeinen Formel $CO\langle{}^{OR}_{OR'}$, wobei 1 R ein einfaches Alkyl sein kann, geschieht nach E. Merck (D. R. P. Nr. 85803) durch Einwirkung von Phosgengas oder Chlorkohlensäureäther auf das betreffende p-Oxyphenylurethan bez. acidylirte p-Amidophenol, in Gegenwart von Alkali, eventuell in Form eines Alkoholates und erforderlichenfalls in Gegenwart von Wasser oder eines Alkohols. — 5 k p-Acetylamidophenol werden unter Zusatz von 1,4 k Natronhydrat in 100 k Wasser gelöst und Phosgengas eingeleitet, bis saure Reaction eintritt. Das ausgeschiedene Product wird abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung bildet weisse Blättchen, welche bei etwa 200° schmelzen. — Zur Darstellung von p-Phenylurethancarbonat (p-Kohlensäure-diphenyläthylurethanester) werden 6 k p-Oxyphenylurethan unter Zusatz von 1,5 k Natronhydrat in 100 k Wasser gelöst und Phosgengas eingeleitet, bis saure Reaction eintritt. Das ausgeschiedene Product wird abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung bildet leichte weisse Blättchen und schmilzt bei etwa 184°. — Zur Darstellung von p-Kohlensäure-acetanilidäthylester werden 5 k p-Acetylamidophenol in 10 k Alkohol gelöst und in abwechselnden Mengen 5 k Chlorkohlensäureäthylester und 1,2 k Natrium in Form seines Alkoholates zugesetzt, der Alkohol abdestillirt und das Reactionsproduct mit Wasser abgeschieden. Dasselbe wird von der Flüssigkeit getrennt und aus Alkohol umkrystallisirt. Der p-Kohlensäure-acetanilidäthylester bildet Nadeln vom Schmelzpunkt bei etwa 120°. — Zur Darstellung von p-Kohlensäure-phenyläthylurethan-äthylester werden 5 k p-Oxyphenylurethan in 20 k Alkohol gelöst und abwechselnd in kleinen Theilmengen 6 k Chlorkohlensäureester und 1 k Natrium in Form seines Alkoholates zugegeben. Nach 24stündigem Stehen destillirt man den grössten Theil des Alkohols ab und versetzt den Rückstand zur Entfernung des ausgeschiedenen Chlornatriums mit Wasser. Das ausgeschiedene Product wird abgepresst und aus Spiritus umkrystallisirt. Der erhaltene p-Kohlensäure-phenyläthylurethan-äthylester bildet glänzende Nadeln, welche in Wasser äusserst schwer löslich sind und bei etwa 104 bis 105° schmelzen. — p-Kohlensäure-diacetanilidester (p-Acetanilidcarbonat)



$$CO\begin{matrix}\diagup OC_6H_4NHCOCH_3\\ \diagdown OC_6H_4NHCOCH_3\end{matrix},$$

bildet z. B. weisse, in Alkohol leicht, in Wasser sehr schwer lösliche Blättchen. Schmelzpunkt bei etwa 200°. — Diese Producte sind angenehme und zuverlässige Antipyretica und wirken ausgesprochen antineuralgisch.

Quecksilberhämol. Nach E. Merck (D. R. P. Nr. 86 147) werden 100 *l* von den Blutkörperchenhüllen befreite Rinderblutlösung mit etwas reiner Chlorwasserstoffsäure angesäuert und in dünnem Strahle unter fortdauerndem Rühren eine 10proc. Jodkaliumlösung, die mit rothem Quecksilberjodid gesättigt ist, zugesetzt, so lange noch ein Niederschlag erfolgt. Der Niederschlag wird gewaschen, abgepresst und getrocknet. Sowohl Blutlösung als Quecksilberlösung sollen bei einer 0° nicht erheblich übersteigenden niederen Temperatur verwendet werden.

Zur Darstellung des Kupferhämols bereitet man nach E. Merck (D. R. P. Nr. 86 146) eine Lösung von möglichst neutralem weinsauren Kupferoxydnatron in destillirtem Wasser von der Concentration, dass in 1 cc nicht mehr als 3 mg Kupfer enthalten sind. Nun löst man frisches Rinderblut in 10 Th. möglichst kalten, mit Kohlensäure geschwängerten, destillirten Wassers, filtrirt die ungelöst bleibenden Stromata ab und setzt der Lösung vorsichtig unter Umrühren so lange von der Kupferlösung zu, bis eine Lösung des Kupferblutgemisches nach dem Filtriren nicht mehr roth, sondern farblos aussieht und mit gelbem Blutlaugensalz und einem Tropfen Säure versetzt braunes Ferrocyankupfer erkennen lässt. Der Niederschlag wird von der Lauge getrennt und mit destillirtem Wasser bis zum Verschwinden der Kupferreaction ausgewaschen, sodann vorsichtig bei niederer Temperatur getrocknet.

Darstellung von Brom- und Jod-Hämol geschieht nach E. Merck (D. R. P. Nr. 86 714) durch Fällen einer Blutlösung mit einer wässerigen oder alkoholischen Lösung von Brom oder Jod mit oder ohne Neutralisation der Flüssigkeit durch ein alkalisches Medium, Auswaschen und Sammeln des Niederschlages. 20 k frisches Rinderblut werden mit 80 k destillirtem Wasser gelöst und die von den Blutkörperchenhüllen möglichst getrennte Flüssigkeit mit 200 k frisch hergestellten gesättigten Bromwassers vermischt unter Neutralisation der Flüssigkeit mit einer Lösung von Natriumcarbonat (an deren Stelle auch eine andere Alkalilösung Verwendung finden kann). Der entstandene reichliche Niederschlag von Bromhämol wird unter gutem Durchrühren mit Wasser gewaschen, abgepresst und bei ganz gelinder Wärme getrocknet. Alle Flüssigkeiten werden bei diesen Operationen auf einer 0° nicht erheblich übersteigenden Temperatur gehalten. — 10 k frisches Rinderblut werden mit 90 k Wasser gelöst und zu der von den Blutkörperchenhüllen möglichst befreiten Flüssigkeit unter Umrühren eine Lösung von chemisch reinem Jod in 96proc. Alkohol von möglichst starker Concentration nach und nach zutropfen gelassen, bis die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit durch die Gegenwart des Jods gerade beginnt gelblich gefärbt zu werden. Die Flüssigkeiten werden bei diesen Operationen auf einer 0° nicht erheblich übersteigenden Temperatur gehalten. Der Niederschlag

wird in der Filterpresse gewaschen, gepresst und sodann bei möglichst gelinder Wärme getrocknet. Das Jodhämol bildet ein rothbraunes Pulver. — An Stelle des Rinderblutes kann das Blut beliebiger Thiere genommen werden.

Gewinnung von Paucin. Nach E. Merck (D.R.P. Nr. 90 068) sind die Pauçonüsse die Früchte der im Congogebiet einheimischen Pentaclethra macrophylla und enthalten ein Alkaloid, Paucin genannt; es bildet gelbe Blättchen vom Zersetzungsschmelzpunkt 126°, die in Aether und Chloroform nicht löslich sind, und lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren, wobei jedoch gleichzeitig Zersetzung unter Grünfärbung eintritt. Es wird von wässeriger Natronlauge aufgenommen, färbt sich in alkalischer Lösung rasch nach einander braunroth, dunkelbraun u. s. w. Die Nüsse werden mit Weingeist ausgezogen, der weingeistige Auszug abdestillirt, zur Entfernung von Oel u. dgl. mit Petroläther behandelt und der Rückstand mit Wasser gelöst, wobei die erhaltene Lösung durch Filtriren von den harzartigen Beimengungen befreit werden kann. Das Paucin wird aus seinen Lösungen dadurch leicht gewonnen, dass man die saure Lösung mit Alkali, alkalischer Erde, einem Carbonat, am besten aber mit Ammoniak genau neutralisirt und dann nur noch so viel Alkali zusetzt, als der vorhandenen Base entspricht. Sie scheidet sich alsdann in krystallinischem Zustand ab, in dem sie nach Absitzen von der Flüssigkeit getrennt werden kann. Die so erhaltene neue Base kann dann in das salzsaure Salz übergeführt und durch Umkrystallisiren u. s. w. in üblicher Weise gereinigt werden. Sie zeigte auf Grund der Elementaranalyse eine Zusammensetzung, die der Formel $C_{27}H_{39}N_5O_5$ (wasserfrei gedacht) entsprechen würde.

Wismuthsalz der Säure $C_{15}H_{12}O_{10}$ erhält E. Merck (D.R.P. Nr. 87 099) entweder durch Einwirkung der freien Säure auf Wismuthoxydhydrat oder durch doppelte Umsetzung der Salze dieser Säure mit Wismuthsalzen. — 10 k Wismuthnitrat werden z. B. durch Fällen mit Ammoniak (5 k von 0,910 spec. Gew.) in das Oxydhydrat übergeführt, welches zunächst durch Auswaschen vom Ammoniumnitrat befreit wird. In diesen mit Wasser wieder angerührten Niederschlag trägt man etwa 7,5 k des Condensationsproductes $C_{15}H_{12}O_{10}$ ein, wobei das Wismuthoxydhydrat verschwindet. Das gewonnene Wismuthsalz stellt ein graublaues Pulver vor, welches sich nicht in Wasser, wohl aber in Natronlauge löst, während das Wismuthoxydhydrat in Natronlauge unlöslich ist. Dieses Wismuthsalz lässt sich auch durch doppelte Umsetzung zwischen dem Natronsalz der Säure und einer Wismuthsalzlösung herstellen. — 36 k Methylendigallussäure werden in 200 *l* Wasser, welches 9 k 90proc. Natronhydrat und 40 k Chlornatrium enthält, gelöst; zu dieser Flüssigkeit werden 48,3 k Wismuthnitrat in 200 *l* Wasser, welches mit 40 k Chlornatrium versetzt ist, um das Ausscheiden von Subnitrat zu verhindern, hinzugefügt. Das Wismuthsalz der Methylendigallussäure, welches sich sofort abscheidet, lässt man absitzen und wäscht dasselbe durch Decantiren mit Wasser aus. Das so erhaltene

Salz ist hinsichtlich seiner Zusammensetzung in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften mit dem Präparate, welches nach dem vorher beschriebenen Verfahren hergestellt ist, vollkommen identisch. — Dieses Wismuthsalz der Säure $C_{15}H_{12}O_{10}$ besitzt, wie eingehende klinische Untersuchungen gelehrt haben, werthvolle therapeutische Eigenschaften und in mancher Beziehung grosse Vorzüge vor anderen medicinisch angewendeten Wismuthsalzen, so z. B. vor Bismuthum subgallicum bei colliquativer Diarrhoe; auch wurde es noch mehrfach bei Hautaffectionen und Darmerkrankungen angewendet, wobei sich nach dem Urtheile eines namhaften Klinikers ergeben hat, dass die Substanz eine ganz eigenthümliche Wirkung besitzt und nennenswerthe Vorzüge vor anderen Verbindungen des Wismuths, z. B. mit Gallussäure u. s. w. hat.

Zur Darstellung fester Silberverbindungen, deren wässerige Lösung weder durch Eiweiss noch durch Kochsalz gefällt wird, soll man nach A. Liebrecht und F. Röhmann (D. R. P. Nr. 88 121) in dem Verfahren des Patentes 82 951 (J. 1895, 624) die Lösung des Caseïnalkali durch eine solche von Alkalialbuminat ersetzen, an Stelle der löslichen Silbersalze benzoësaures oder salicylsaures Silber verwenden, statt Alkalisalze der Eiweisskörper mit Silbersalzen auch Silbersalze der Eiweisskörper mit anorganischen oder organischen Alkalisalzen umsetzen. 3 k Alkalialbuminat werden mit 0,25 k Arg. nitr. gemischt und das Gemisch in Wasser gelöst. Die Lösung wird nun vorsichtig im Vacuum eingedampft oder mit Alkohol gefällt. Nach dem Trocknen erhält man auf diese Weise ein feines weisses Pulver, das dieselben Eigenschaften besitzt, wie das im Hauptpatente angeführte Caseïnsilber. Es löst sich in Wasser; das Silber wird nicht durch Kochsalz oder Schwefelammonium gefällt. Wässerige Lösungen werden durch Eiweiss nicht verändert. Von einem Gemisch unterscheidet sich das Endproduct dadurch, dass ersteres bei nach einander folgender Behandlung mit Schwefelwasserstoffwasser und verdünntem Ammoniak Schwefelsilber abscheidet, während letzteres eine braune Lösung gibt. — An Stelle des fertig gebildeten Alkalialbuminats ist ein Gemisch von Albuminsäure mit einer Alkaliverbindung, in der die Säure löslich ist, anwendbar.

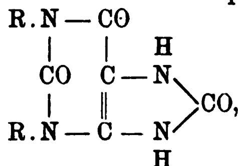
Wasserlösliche Caseïnverbindungen entstehen nach A. Liebrecht und F. Röhmann (D. R. P. Nr. 89 142) durch Behandlung von Caseïn bez. einem Gemische von Caseïn und Chlorcalcium mit alkoholischer Alkalilösung, oder auch durch Auskochen eines Gemenges von Caseïn mit gepulvertem Alkali oder Alkalicarbonat bez. eines Gemenges von Caseïn, Chlorcalcium und gepulvertem Alkali mit Alkohol. — 100 g Caseïn, 2,3 g Natronhydrat und 3 g Chlorcalcium werden fein zerrieben und mit Alkohol gekocht. Nach dem Verdrängen des Alkohols und Trocknen erhält man ein feines, weisses, wasserlösliches Pulver.

Eisenalbuminat von R. Altmann (D. R. P. Nr. 87 004) bindet das Eisen so fest organisch, dass es selbst beim Kochen mit Schwefel-

ammonium nicht geschwärzt wird. Das Princip dieser Darstellung beruht darauf, dass das Eiweiss im Augenblick der Coagulation durch Hitze das Eisen organisch an sich bindet. Die Darstellung verläuft so, dass 200 Hühnereier (Eiweiss) mit 10 *l* Wasser gemischt, mit Essigsäure angesäuert, 1 *l* 10proc. Lösung von Eisenchlorür zugesetzt und dann gekocht wird. Das so erhaltene Siderin ist nicht löslich in Wasser, auch nicht in alkalischem und saurem. Es löst sich aber leicht in Pepsin-Salzsäure; alkalisirt man die Lösung mit Ammoniak und setzt Schwefelammonium hinzu, so schwärzt sich die Lösung nicht, auch nicht beim Kochen, eine Energie der Bindung, welche selbst nicht einmal im Hämatogen erreicht ist. Die gleiche Wirkung erhält man auch durch Coagulation mit Alkohol. — Das Präparat soll in zweierlei Formen in den Handel gebracht werden, als Albuminat unter dem Namen Siderin und als Peptonat. Das Weisse von 200 Hühnereiern wurde in einem Porzellaneimer mit Wasser auf das Volumen von etwa 10 *l* gebracht, dann mit verdünnter Essigsäure bis zur stark sauren Reaction auf Lackmus angesäuert, dann eine filtrirte Lösung von 100 g eines Eisenoxydulsalzes in 1 *l* Wasser zugemischt. Dann wurde das Ganze unter stetem Umrühren der Mischung für etwa 1 Stunde in ein kochendes Wasserbad gesetzt, bis die Temperatur der Masse auf etwa 90° gestiegen und die Coagulation vollendet war. Das Coagulum wurde dann abgeseiht und mit grossen Mengen Wasser, Alkohol, Aether gewaschen und dann an der Luft getrocknet.

Zur Herstellung einer für die Magenverdauung schwer zugänglichen Eiweiss-Gerbsäureverbindung wird nach Knoll & Cp. (D. R. P. Nr. 88 029) der durch Zusammenbringen der Lösungen von Eiweiss und Gerbsäure erhaltene Niederschlag von Gerbsäure-Eiweiss oder Tannin-Albuminat trocken (oder in Toluol oder Xylol) 6 bis 10 Stunden auf 110° erhitzt, wodurch er derart verändert wird, dass er selbst nach 24 Stunden vom Magensafte kaum angegriffen wird, während frisch gefälltes Gerbsäure-Eiweiss angeblich schon in wenigen Minuten verdaut wird. In Folge dessen eignet sich das Product des Verfahrens als Ersatz der Gerbsäure als adstringirendes Arzneimittel für die Darmschleimhaut, indem es beim Durchgang durch den Magen im Gegensatz zur Gerbsäure denselben nicht angreift.

Derivate des Xanthins aus alkylirten Harnsäuren. Emil Fischer (D. R. P. Nr. 86 562) ist es gelungen, aus den Alkylderivaten der Harnsäure, welche 2 Alkyle im Alloxankern enthalten und deren Structur dem allgemeinen Schema entspricht:



mit Hilfe von Chlorphosphor oder Bromphosphor Halogenverbindungen zu gewinnen, welche durch Reduction leicht in Homologe des Xanthins

umgewandelt werden können. Die Reactionen vollziehen sich bei Anwendung von Chlorphosphor nach den empirischen Gleichungen:



$$\text{I. } C_5H_2R_2N_4O_3 + PCl_5 = POCl_3 + HCl + C_5HR_2ClN_4O_2,$$



$$\text{II. } C_5HR_2ClN_4O_2 + H_2 = C_5H_2R_2N_4O_2 + HCl.$$

Geht man von der Dimethylharnsäure aus, so ist das gebildete Dimethylxanthin identisch mit dem von Kossel (Z. physiol. 13, 298) im Thee aufgefundenen Theophyllin, und das chlorhaltige Zwischenproduct ist dementsprechend Chlortheophyllin. (Vgl. Z. angew. 1896, 299.) Die so erhaltenen Xanthinderivate können noch ein drittes Alkyl aufnehmen. Nach der Beobachtung von Kossel verwandelt sich dabei das Theophyllin in Kaffeïn. — Wie Fischer festgestellt hat, lässt sich das obige Chlortheophyllin auf ähnliche Art und sogar noch leichter als die chlorfreie Base durch Einwirkung von Halogenmethyl auf die Salze in Chlorkaffeïn überführen. Man ist somit im Stande, durch Combination der erwähnten Reactionen von obiger Dimethylharnsäure bis zum Kaffeïn zu gelangen und auf analoge Weise andere Di- und Trialkylderivate des Xanthins zu bereiten. — Die bisher unbekannte Dimethylharnsäure, welche die beiden Methyle im Alloxankern enthält, wurde aus der von Techow beschriebenen Dimethylpseudoharnsäure durch Lösen in der dreifachen Menge geschmolzener Oxalsäure und rasches Erhitzen auf 170° gewonnen (Sitzungsber. d. Ak. d. Wiss. Berlin 1895, 171). Dieselbe krystallisirt aus heissem Wasser, von welchem sie ungefähr 60 bis 70 Th. zur Lösung verlangt, in feinen Nadeln oder Prismen, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Sie unterscheidet sich von den beiden bisher bekannten Dimethylharnsäuren (Ber. 17, 337 u. 1780) ganz scharf durch die Spaltung in Harnstoff und Dimethylalloxan, welche sie durch Chlor und Wasser erfährt. — Erhitzt man diese Dimethylharnsäure fein gepulvert mit der doppelten Menge Phosphorpentachlorid und der vierfachen Menge Phosphoroxychlorid im geschlossenen Rohr auf ungefähr 150°, so geht sie im Laufe von einer Stunde grösstentheils in Lösung und bald darauf beginnt die Krystallisation des neugebildeten Chlortheophyllins. Nach zwei- bis dreistündigem Erhitzen ist die Reaction beendet. Die ausgeschiedene Krystallmasse wird dann nach dem Erkalten von der Flüssigkeit getrennt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Das Chlortheophyllin schmilzt nicht ganz scharf gegen 300° unter Zersetzung. Es ist in heissem Alkohol leicht, in Aceton etwas schwerer und in Chloroform schon recht schwer löslich. Auf ähnliche Art erhält man das Bromtheophyllin, wenn man an Stelle des Pentachlorids das Phosphorpentabromid setzt. — Für die Umwandlung des Chlortheophyllins in die chlorfreie Base kann man sich verschiedener Reductionsmethoden bedienen. Entweder löst man in starker Salzsäure und erwärmt mit Zink, Eisen oder Zinn, oder man löst in warmer starker Jodwasserstoffsäure und entfernt das freiwerdende Jod durch Jodphosphonium oder durch Metalle. Aus der sauern Lösung lässt sich das Theophyllin nach den üblichen Methoden durch Abdampfen und Neutralisation mit Ammoniak abscheiden und durch Umkrystallisiren aus

Wasser und Alkohol reinigen. Das künstliche Product ist in jeder Beziehung gleich mit dem von Kossel aufgefundenen Bestandtheil des Thees. — Um das Chlortheophyllin in Chlorkaffeïn umzuwandeln, kann man sich der in der Xanthinreihe schon bekannten Methylirungsmethoden bedienen. Erhitzt man z. B. das in Wasser fast unlösliche, in feinen Nadeln krystallisirende Silbersalz des Chlortheophyllins mit Jodmethyl während 20 Stunden auf 100°, so findet eine fast vollständige Umsetzung statt, und das gebildete Chlorkaffeïn lässt sich von dem gleichzeitig entstandenen Jodsilber mit grösster Leichtigkeit durch heisses Wasser oder Alkohol trennen. An Stelle des Silbersalzes und des Jodmethyls kann man hier auch mit kleinen Abänderungen das Bleisalz und das Chlor- oder Brommethyl benutzen. Das so resultirende Chlorkaffeïn lässt sich, wie schon bekannt ist, mit grösster Leichtigkeit durch nascirenden Wasserstoff in Kaffeïn verwandeln (Lieb. Ann. 215, 263). — Ganz in der gleichen Art gewinnt man aus anderen Dialkylharnsäuren, z. B. der Aethylmethylharnsäure oder der Diäthylharnsäure, welche die Alkyle im Alloxankern enthalten, analoge Derivate des Xanthins vom Typus des Theophyllins, Kaffeïns und ihrer Halogenderivate. — Die so gewonnenen Producte sollen ebenso wie das Kaffeïn für therapeutische Zwecke oder als Genussmittel verwendet werden.

Cocaïn-Aluminiumcitrat erhält J. D. Riedel (D. R. P. Nr. 88 436) durch Einwirkung von Cocaïn oder citronensaurem Cocaïn auf citronensaures Aluminium. Am einfachsten erhält man die neue Verbindung, wenn man 2 Th. neutraler citronensaurer Thonerde mit 1 Th. Cocaïn und wenig Wasser zusammenreibt, wobei zunächst fast völlige Lösung erfolgt, dann aber das Gemisch dick und zäh wird. Man trocknet das Product bei etwa 60°, pulvert es und digerirt zunächst mit Aether behufs Entfernung von unverändertem Cocaïn und weiter mit wenig kaltem Wasser zur Entfernung von überschüssiger citronensaurer Thonerde. Schliesslich wird wieder bei 60° getrocknet. Das Cocaïn-Aluminiumcitrat schmeckt schwach bitter, wirkt zunächst adstringirend und dann anästhesirend; es soll als Arzneimittel Verwendung finden.

Zur Darstellung von Condensationsproducten des Acetylamidophenylhydrazins gemäss dem Verfahren des Pat. 26 429 wird nach J. D. Riedel (D. R. P. Nr. 85 883) der genannte Körper mit Acetessigester oder mit Alkylacetessigester durch Erhitzen auf etwa 150° condensirt und das Product acetylirt. Die Verbindungen wurden dargestellt, von der Voraussetzung ausgehend, dass durch Condensation des nach Pat. 80 843 erhaltenen neuen Phenylhydrazinderivates, nämlich des p-Acetylamidophenylhydrazins, mit Acetessigester u. s. w. Producte erhalten werden müssten, welche in sich die Eigenschaften des Antipyrins und des Acetanilids vereinigen und sie im erhöhten Maasse besitzen würden.

Zur Darstellung des wirksamen Bestandtheils der Thyreoïdea kocht man nach Angabe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 86 072) die Thyreoïdea oder Schild-

drüse (vom Hammel) 25 bis 30 Stunden lang mit 10proc. Schwefelsäure, kühlt die erhaltene Lösung ab, filtrirt den sich dabei absondernden feinflockigen braunen Niederschlag ab, welcher fast die gesammte wirksame Substanz der Thyreoïdea enthält, kocht den Niederschlag mit Alkohol aus und verdunstet den letzteren, wobei die wirksame Substanz als undeutlich krystallinische braun gefärbte Substanz in Menge von etwa $^1/_2$ Proc. vom Gewicht der frischen Drüse zurückbleibt. Zur Dosirung verreibt man die Substanz mit der 25fachen Menge Milchzucker und extrahirt das schwach gelb gefärbte Gemisch zur Entfernung von Fett mit absolutem Aether.

Nach dem Zusatzpat. 87 561 können zur Aufschliessung der Thyreoïdea statt Säuren auch Alkalien verwendet werden; man digerirt die Schilddrüse z. B. mit verdünnter Natronlauge, trennt die Lösung durch Abschöpfen von Fett, und versetzt sie mit einer Säure, wodurch ein Niederschlag entsteht, welcher neben der wirksamen Substanz der Drüse noch freie Fettsäuren enthält. Um letztere zu entfernen, löst man den Niederschlag in heissem Alkohol, filtrirt und lässt das Filtrat abkühlen, worauf der grösste Theil der Fettsäuren auskrystallisirt.

Nach dem Zusatzpat. 89 695 kann die Isolirung der wirksamen Substanz der Thyreoïdea auch durch künstliche Verdauung mittels Magensaft geschehen. Hierbei bleibt nur ein grobflockiger Niederschlag ungelöst, welcher neben etwas Fett fast die ganze Menge der wirksamen Substanz enthält. Man zieht den Niederschlag zur Reinigung wiederholt mit warmem Alkohol von 90 Proc. aus, verdunstet die filtrirte Lösung und entfernt beigemengtes Fett durch Petroläther.

Nach dem ferneren Zusatzpat. 89 696 wird die zerkleinerte Schilddrüse der im Hauptpatent angegebenen Behandlung mit Säuren, Alkalien oder künstlichem Magensaft nur so lange unterworfen, bis der ungelöst bleibende Rückstand das Maximum des Jodgehaltes erreicht hat. Der wirksame Bestandtheil der Schilddrüse, das „Thyreïn", enthält nämlich (wie B a u m a n n in Freiburg gefunden hat), Jod in fester Bindung, und die Wirksamkeit des Präparates steht in geradem Verhältniss zum Jodgehalt; deshalb wirken auch z. B. die jodreichen Schilddrüsen vom Hammel besser als die vom Schweine.

Nach dem weiteren Zusatzpat. 89 697 werden die zerkleinerten Schilddrüsen zunächst so lange mit Wasser ausgekocht, als noch Jodverbindung in Lösung geht, und es wird dann diese Lösung mit Säuren, Alkalien oder künstlichem Magensaft gemäss dem Hauptpatent behandelt, z. B. 5 Stunden mit 1 Proc. Schwefelsäure gekocht, wobei sich die wirksame Substanz abscheidet.

Z u r D a r s t e l l u n g d e s T h y r e o p r o t e ï d s behandelt J. N o t k i n (D. R. P. Nr. 87 906) Schilddrüsen mit Aether, welcher Fett und Paramilchsäure entfernt, und extrahirt sie fein zerhackt 24 Stunden lang mit dem $1^1/_2$fachen Gewicht kalten Wassers unter Conservirung durch Thymol, presst die Drüsen ab, klärt das Extract durch Coliren oder Centrifugiren und fällt das Thyreoproteïd durch gesättigte Lösung von

Salzen, besonders Ammoniumsulfat oder auch Magnesiumsulfat oder Chlornatrium, eventuell unter Beihilfe von Säure oder durch diese selbst. Der Niederschlag von Thyreoproteïd wird ausgewaschen, durch wasseranziehende Stoffe oder Luftleere getrocknet und vor dem Gebrauch für medicinische Zwecke sorgfältig durch Dialyse weiter gereinigt. Oder man lässt den Niederschlag von Thyreoproteïd in Wasser quellen, löst ihn in einer geringen Menge Alkali und trocknet die eventuell neutralisirte Lösung ein oder fällt das Thyreoproteïd wieder aus. Das Thyreoproteïd ist giftig und kann Krämpfe und dergl. Erscheinungen verursachen, eignet sich aber als Heilmittel bei Basedow'scher Krankheit.

Zur Darstellung der den Blutdruck steigernden Substanz der Nebenniere extrahirt die Chemische Fabrik vorm. Heyden (D. R. P. Nr. 89 698) in Radebeul bei Dresden die Nebenniere mit Wasser oder Alkohol und scheidet aus dem eingeengten, das „Sphygmogenin" enthaltenden Extract die es begleitenden werthlosen, den Blutdruck nicht steigernden Substanzen durch auf einander folgende Behandlung mit Wasser oder Alkohol und mit Aceton ab. Das neue pharmaceutische Product steigert den Blutdruck ausserordentlich stark und besitzt Vorzüge vor der bisher benutzten getrockneten Nebenniere.

Organische Farbstoffe.

1. Dem Thier- und Pflanzenreich entstammende Farbstoffe.

Natürliche Krappfarbstoffe. C. Liebermann und S. Friedländer (Ber. deutsch. 1896, 2851) zeigen, dass die Färbeproben von Runge aus dem Jahre 1835 kein reines Alizarin enthalten, während die Türkischrothproben aus Persoz: Impression des tissus fast ausschliesslich Alizarin enthalten. Desgleichen ergab die Untersuchung von Probemustern aus Schützenberger's „Farbstoffe" (deutsch von Schroeder 1868 bis 1870), welche in Thann gedruckt sind, durchweg sehr alizarinreichen Farbstoff. Einigen Aufschluss über diese Verhältnisse ergab die Untersuchung der Ausfärbungen zahlreicher Krappsorten (Avignon-, Elsasser, Speyerer, Schlesischer, Holländischer u. s. w. Krapp), welche Runge seiner Monographie beigefügt hat, und welche offenbar die damals hierorts verwendeten Krappe darstellen. Von diesen erwies sich der Avignon-Krapp zwar als der alizarinreichste, aber auch noch auffallend stark purpurinhaltig; weit grösser ist der Purpuringehalt der übrigen Sorten, bei einigen geht er sogar bis fast zum Verschwinden des Alizarins. Will man daher nicht die unbewiesene Annahme machen, dass sich auf Runge's Proben das Alizarin zu Purpurin oxydirt habe oder die noch weit unwahrscheinlichere, dass das Alizarin ausgeblasst, das Purpurin aber erhalten geblieben sei, so kommt man zu dem Schlusse, dass entweder zu Runge's Zeit die Krappe besonders purpurinreich waren, oder dass dies doch bezüglich der Runge zugänglichen, hierorts verwendeten Sorten der Fall war. Es erscheint

dabei wohl möglich, dass die mit Runge in Beziehung stehenden Färber das purpurinreiche Material höher schätzten oder verhältnissmässig billiger erlangten, während umgekehrt vielleicht die französischen (elsasser) Fabriken die alizarinreichen Sorten bevorzugten und deshalb diese Waare selbst im Lande behielten. Jedenfalls ist der Unterschied der hier (1835) und dort (1845 und 1869) benutzten Farbstoffe bemerkenswerth. — Aus der annähernd richtigen Beschreibung, die Runge von den Eigenschaften des Alizarins (Krapproths) und Purpurins (Krapppurpurs) gibt, muss man schliessen, dass Runge die Trennung der beiden Farbstoffe im kleinen Maassstabe bis zu einem gewissen Grade erreicht hat. Wahrscheinlich wird er aber, als es sich um die nicht ganz unbeträchtlichen Mengen Farbstoff handelte, deren er zu den veröffentlichten Färbeproben bedurfte, den Farbstoff hierfür mehr betriebsmässig und weniger sorgfältig dargestellt haben. Thatsächlich konnte auch bei dem so purpurinreichen Ausgangsmaterial, welches er benutzte, die, auch in günstigeren Fällen unzureichende, von ihm angewandte Trennungsmethode mit Alaun kaum zu einem brauchbaren Resultat führen. — Aus dem grossen Alizarinreichthum der in Frankreich benutzten Krappsorten wird es nun auch verständlich, wie Robiquet und Colin schon beim ersten Anlauf so glatt zu reinem Alizarin gelangen konnten, wie denn überhaupt die offenbar sehr grossen Schwankungen in dem Verhältniss beider Farbstoffe in dem natürlichen Material auf die Geschichte der Krappfarbstoffe ein neues Licht werfen. — Bei vorliegender Untersuchung der Stoffproben wurde so verfahren, dass man diese mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure oder rauchender Salzsäure durchfeuchtet $^1/_2$ Stunde oder mit wenig reiner Salzsäure (1,125 spec. Gew.) übergossen 12 bis 20 Stunden stehen liess. Dann wurde die drei- bis vierfache Menge Wasser zugesetzt, aufgekocht und das Auskochen noch mit etwas Alkohol wiederholt, bis der Farbstoff vollständig in Lösung war. Das Ganze wurde nun mit Wasser versetzt und mit Aether ausgeschüttelt, wobei die Farbstoffe in diesen übergingen. Die ätherische Lösung wurde abgehoben und zum Nachweis und zur Schätzung des Purpurins spectroskopisch untersucht. Dann wurde sie mit sehr stark überschüssiger 5proc. Kalilauge ausgeschüttelt und die Farbstoffe dadurch in letztere übergeführt. Diese alkalische Lösung wurde nach ihrer mehr nach roth oder blau hin liegenden Mischfarbe auf ihr Verhältniss an Purpurin und Alizarin beurtheilt, eine ältere Schätzungsart, die bei hinlänglich geübtem Auge gar nicht so üble Resultate liefert. Die alkalische Lösung wurde ferner spectroskopisch untersucht, und dabei zugleich das relative Mengenverhältniss der Farbstoffe schätzungsweise festgestellt. Dann wurde die Lösung etwa 20 Minuten dem diffusen Sonnenlicht ausgesetzt, um das Purpurin zu zerstören, und der Gehalt an Alizarin nochmals aus der Restfärbung beurtheilt. Dieser Weg gibt allerdings auch in seiner Gesammtheit keine irgend genauen Resultate; die Schätzungen sind nur annähernd und beträchtlichen Schwankungen unterworfen. Es wurden

hier aber genauere, sehr umständliche, übrigens als absolut zuverlässig auch noch nicht erwiesene Methoden deshalb ausgeschlossen, weil die angewandten zur Begründung des Mitgetheilten ausreichten.

Zur Werthbestimmung von Indigo zieht B. W. Gerland (J. Chemical 1896, 15) die Probe mit Nitrobenzol aus.

Lackmus wird nach D. R. Brown (Pharm. Journ. 56, 181) besonders in Holland aus Roccella- und Lecanora-Flechten, welche auf Inseln des Mittelmeeres wachsen, dadurch hergestellt, dass die Flechten mit Wasser übergossen in Gegenwart von Ammoniak der Gährung überlassen werden. Wenn die Mischung eine purpurrothe Färbung angenommen hat, setzt man faulenden Urin und Kaliumcarbonat hinzu und lässt die Gährung fortschreiten, bis blaue Färbung genügend ist. Man erhält das beste Product in ungefähr 40 Tagen. Die blaue Flüssigkeit wird dann mit Kreide, Gyps oder Sand und mit Alaun gemischt, um die die Masse fest zu machen. Darauf wird sie in Stücke geformt und getrocknet.

Morin gibt nach H. Bablich und A. G. Perkin (J. Soc. 69, 792) beim Schmelzen mit Kali bei möglichst niedriger Temperatur Phloroglucin und β-Resorcylsäure.

Luteolin von Reseda luteola entspricht nach A. G. Perkin (J. Soc. 69, 799) der Formel $C_{15}H_{10}O_6$ und gibt in der Kalischmelze Protocatechusäure und Phloroglucin.

Constitution natürlicher gelber Farbstoffe bespricht A. G. Perkin (J. Soc. 69, 1439).

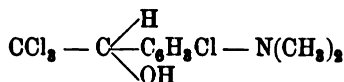
Der Farbstoff von Rhus coriaria ist nach A. G. Perkin (Chem. N. 74, 120) identisch mit dem Myricetin, dem Farbstoffe von Myrica nagè.

Der Farbstoff des Quebrachoholzes (Quebracho colorado) scheint mit Fisetin, dem Farbstoff vom Rhus cotinus, identisch zu sein.

Darstellung von künstlichem Indigo. Die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 85 494) hat im weiteren Verlauf von Untersuchungen über die Darstellung von Indigo aus Phenylglycin-o-carbonsäure nach dem Verfahren des Pat. 56 273 gefunden, dass es für gewisse Zwecke vortheilhaft ist, die durch Erhitzen der genannten Säure mit Aetzkali u. dgl. dargestellte Leukoverbindung nicht alsbald in alkalischer Lösung durch den Sauerstoff der Luft oder in saurer Lösung durch Eisenchlorid oder ein anderes der gebräuchlichen Oxydationsmittel zu oxydiren, sondern aus der alkalischen Schmelze zunächst die Leukoverbindung nach dem Verfahren des Pat. 85 071 in reiner Form (als Indoxyl und bez. oder Indoxylsäure) abzuscheiden und erst dann zu Indigo zu oxydiren. Einerseits ist es so leichter möglich, den Indigo direct auf der Faser zu erzeugen bezw. die Leukoverbindung zur Herstellung von Druckmischungen oder Küpen zu verwenden, andererseits erzielt man den Vortheil, auf diese Weise die isolirte Leukoverbindung leichter völlig unabhängig von ihrer Darstellung und an

ganz anderem Ort auf und ausserhalb der Faser in den Farbstoff überführen zu können, so dass sie als Handelsproduct auch directen Werth gewinnt.

2. **Farbstoffe der Benzolgruppe.** Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe erhält die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 88 338) nach dem Verfahren der Pat. 50 782 u. 73 126 unter Verwendung von o-Chlordimethyl-p-amidobenzaldehyd. Die durch die Condensation von Chloralhydrat und m-Chlordimethylanilin gewonnene Base



$$CCl_3 - C\begin{cases} H \\ C_6H_3Cl - N(CH_3)_2 \\ OH \end{cases}$$

wird durch Behandeln mit alkoholischem Kali gespalten und der gewonnene Aldehyd mit Hilfe der Bisulfitverbindung oder durch Umkrystallisiren gereinigt. Der so dargestellte o-Chlordimethyl-p-amidobenzaldehyd krystallisirt aus Wasser in Form feiner weisser verfilzter Nadeln. — 18,3 k o-Chlordimethyl-p-amidobenzaldehyd und 58,5 k Aethylsulfobenzylanilin werden in angesäuerter Lösung am Rückflusskühler unter Rühren digerirt; sobald die Condensation beendet ist, wird mit Natronlauge die freie Mineralsäure nahezu neutralisirt und durch Zusatz von Kochsalz das saure Natronsalz der Leukosulfosäure gefällt. Die Oxydation der Leukosulfosäure zum Farbstoff erfolgt in derselben Weise, wie im Hauptpatent 50 782 beschrieben. Aus der Oxydationsflüssigkeit wird der Farbstoff durch Kochsalz abgeschieden. Er stellt ein rothbraunes glänzendes Pulver dar, welches leicht in Wasser und Alkohol löslich ist. Ueberschuss von Mineralsäuren fällt aus den Lösungen die freie Farbstoffsäure. Die Abscheidung der Leukosulfosäure ist nicht unbedingt erforderlich, es kann auch die Lösung derselben direct oxydirt werden. Der Farbstoff erzeugt auf Wolle in saurem Bade ein violettes Blau. (Vgl. Z. angew. 1896, 673.)

Zur Herstellung alkaliechter blauvioletter Triphenylmethanfarbstoffe werden nach J. R. Geigy (D. R. P. Nr. 88 085) 11 k Natriumsalz der Tetramethyldiamidodiphenylmethanmonosulfosäure in einem mit Rührwerk versehenen Bottich in 10 hl Wasser gelöst und mit 28, 5 k Essigsäure angesäuert. Hierauf werden unter starkem Rühren dieser Lösung rasch 22,8 k einer 31,55proc. Bleisuperoxydpaste zugesetzt. Nach $^1/_2$ Stunde ist die Oxydation zur Hydrolsulfosäure beendet. Nun werden 11,5 k dibenzylanilinmonosulfosaures Natrium, gelöst in 3 hl Wasser, der Hydrollösung beigefügt und die Mischung auf 80° aufgewärmt. Nach etwa 1 Stunde ist die blaue Farbe der Flüssigkeit verschwunden und die Condensation beendet. Man lässt erkalten und gibt zur Ueberführung der gebildeten Leukoverbindung in den Farbstoff unter stetem Rühren weitere 22,8 k einer 31,55proc. Bleisuperoxydpaste zu der Lösung. Nach vollendeter Farbstoffbildung wird filtrirt und der Farbstoff ausgesalzen. — In diesem Beispiel kann das dibenzylanilinmonosulfosaure Natrium durch die äquivalente Menge

dibenzylanilindisulfosaures Natrium ersetzt werden. (Vgl. Z. angew. 1896, 673.)

Zur Darstellung einer Sulfosäure der Malachitgrünreihe werden nach Geigy & Cp. (D. R. P. Nr. 87176) in 100 k Schwefelsäure (Monohydrat) unter Rühren 10 k Tetramethyldiamidobenzhydrol, 10 k rohe m-Toluolsulfosäure eingetragen. Nach Lösung wird auf 90 bis 100° erwärmt und diese Temperatur so lange, bis sich kein Hydrol mehr nachweisen lässt (etwa 1 Stunde), innegehalten. Dann wird die schwefelsaure Lösung der entstandenen Leukobase in 10 hl Wasser eingetragen und durch Zufliessenlassen einer Lösung von 6 k Kaliumbichromat in den Farbstoff übergeführt. Letzterer fällt nach Neutralisiren der Lösung mit Soda zum grossen Theil aus, der Rest wird durch Zusatz von Kochsalz ausgeschieden. Von mitgefälltem Chromoxyd wird er durch Lösen in Ammoniak, Filtriren und Eindampfen der Lösung getrennt. Man erhält ihn so in Form eines kupferrothen, metallisch glänzenden Pulvers, das sich leicht in Wasser mit blauer Farbe löst. Auf Zusatz von Natronlauge ändert sich die Farbe der Lösung nicht. Ausser dieser Alkaliechtheit zeigt der Farbstoff in seinen Ausfärbungen die werthvolle Eigenschaft, bei künstlicher Beleuchtung seine Nüance nicht zu ändern.

Farbstoffe der Malachitgrünreihe erhalten dieselben (D. R. P. Nr. 89397) mittels o-Sulfobenzaldehyd. 186 k einer 10proc. Lösung von o-Sulfobenzaldehyd werden mit 30 k Dimethylanilin und 3 k Schwefelsäure unter Rückfluss während 15 Stunden im Sieden erhalten. Die Lösung wird sodann mit Soda alkalisch gemacht, nach dem Abtreiben des überschüssigen Dimethylanilins mit Wasser auf 50 hl verdünnt, mit Salz- oder Essigsäure wieder angesäuert und durch Zusatz der berechneten Menge Bleisuperoxyd die in derselben enthaltene Leukoverbindung in den Farbstoff übergeführt. Letzterer wird nach dem Abfiltriren des Bleisulfates durch Eindampfen der ammoniakalisch gemachten Lösung gewonnen und ist identisch mit dem Farbstoff des Pat. 80982 (vgl. J. 1895, 660). — 186 k einer 10proc. Lösung von o-Sulfobenzaldehyd werden mit 60 k Aethylsulfobenzylanilin während 15 Stunden unter Rückfluss im Sieden erhalten. Dann wird mit Wasser auf 50 hl verdünnt und nach Ansäuern mit Salzsäure durch Zusatz von 100 k einer 30proc. Bleisuperoxydpaste die gebildete Leukoverbindung in den Farbstoff übergeführt. Die Lösung wird mit Ammoniak übersättigt, filtrirt und zur Trockne verdampft. Der erhaltene Farbstoff bildet ein kupferglänzendes Pulver, das sich mit blauer Farbe in Wasser löst. Er färbt Wolle aus saurem Bade in sehr reinen blaugrünen Tönen. (Vgl. Z. angew. 1896, 738.)

Baumwollfarbstoffe erhalten die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 86108) aus Diamidosulfosäuren der Benzolreihe. Eine Lösung von Diamidostilbendisulfosäure in überschüssiger Natronlauge wird bei gewöhnlicher Temperatur mit so viel unterchlorigsaurem Natron in wässeriger Lösung versetzt, dass ein Ueber-

schuss desselben noch nach 2 Stunden nachweisbar bleibt. Die Lösung färbt sich dabei rothbraun und ein Theil des gebildeten Farbstoffes fällt in Form rothbrauner Flocken aus. Der Rest wird durch Aussalzen gewonnen. — Mit gleichem Erfolge lässt sich Diamidostilbendisulfosäure auch durch überschwefelsaures Ammon oxydiren. Man setzt zu der conc. Lösung der Sulfosäure in überschüssiger Natronlauge, mit der Vorsicht, dass stets alkalische Reaction bleibt, so viel überschwefelsaures Ammon, dass durch Jodzinkstärkepapier ein Ueberschuss des Oxydationsmittels noch nach 2 Stunden nachweisbar ist; eine Probe der Flüssigkeit, auf Filtrirpapier gebracht, soll gleichmässig orange auslaufen. Der Farbstoff ist dann zum grössten Theil ausgeschieden. Geringe Mengen lassen sich durch Aussalzen der Mutterlauge gewinnen. — Das so dargestellte Oxydationsproduct ist rothbraun und zeigt nach dem Trocknen einen Metallschimmer. Concentrirte Schwefelsäure löst mit tiefblauer Farbe. Wasser nimmt den Farbstoff als Alkalisalz mit rothbrauner Farbe auf. Mineralsäuren fällen aus der Lösung des Natronsalzes in Wasser die freie Sulfosäure als schwarzbraune Flocken. Ungebeizte Baumwolle wird besonders bei Kochsalzzusatz gelborange angefärbt. Das Oxydationsproduct enthält noch freie Amidogruppen, lässt sich diazotiren und kuppeln. Durch starke Reductionsmittel erhält man Diamidostilbendisulfosäure aus dem Farbstoff zurück. — Da in dem Oxydationsproducte noch freie Amidogruppen nachweisbar sind und durch Reduction Diamidostilbendisulfosäure zurückgebildet wird, so dürften bei der Oxydation zwei oder mehrere Diamidostilbendisulfosäuremolecüle durch Azoxy- bez. Azobindung zusammengetreten sein. — Auch Bleisuperoxyd oxydirt Diamidostilbendisulfosäure zu einem orangen Farbstoff. Man löst die Sulfosäure in überschüssiger verdünnter Natronlauge, setzt nach und nach das Superoxyd zu und erhitzt unter Umrühren zum Kochen, bis im ausgesalzenen Filtrat durch Oxydationsmittel kein Farbstoff mehr gebildet wird. Die Reaction ist nach kurzer Zeit beendet; die Farbstofflösung wird heiss abfiltrirt und nach dem Erkalten ausgesalzen. (Vgl. Z. angew. 1896, 277.)

Zur Darstellung gelber Beizenfarbstoffe aus aromatischen Oxycarbonsäuren werden nach Angabe der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 85 390) dieselben in schwefelsaurer Lösung mittels überschwefelsaurer Salze oder direct durch den elektrischen Strom oxydirt. — 10 k symmetrische m-Dioxybenzoësäure werden in 200 k concentrirter Schwefelsäure in der Kälte gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur langsam mit 15 k Ammoniumpersulfat versetzt. Eine Temperatursteigerung über 50° ist thunlichst zu vermeiden. Nach beendigtem Eintragen wird die Schmelze etwa 12 Stunden weiter gerührt; sie hat alsdann eine braungelbe Farbe angenommen. Durch Eingiessen der Reactionsmasse in 10 hl kaltes Wasser wird der Farbstoff in gelben Flocken abgeschieden, welche abfiltrirt und gewaschen werden. Der Farbstoff kommt in Teigform zur Verwendung. Er liefert auf chrom- und thonerdegebeizter Wolle sehr schöne, ergiebige und echte

gelbe Töne; auch auf Baumwolle kann durch Thonerdebeize ein schönes Gelb erzielt werden. Der Farbstoff bildet eine gelbe bis grünlich-gelbe Paste, in trockenem Zustande ein grün-gelbes Pulver. Aus Alkohol oder Eisessig kann er leicht krystallisirt werden. In reinem Zustande löst er sich in concentrirter Schwefelsäure mit rein gelber Farbe; seine Lösung in Natriumcarbonat ist erst gelb, dann grün, in Natronlauge gelbroth. In Wasser, selbst in kochendem, ist er kaum löslich. — 10 Th. symmetrische m-Dioxybenzoësäure werden in etwa 40 Th. Schwefelsäure von 50° B. suspendirt und unter gutem Umrühren und Kühlen bei etwa 10 bis 20° der Einwirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt. Die Schwefelsäure-Dioxybenzoësäuremischung, in welcher sich die Anode befindet, ist durch ein geeignetes Diaphragma von der Schwefelsäure, welche die Kathode aufnimmt, getrennt. Gute Resultate werden z. B. erhalten bei einer Stromstärke von 20 Ampère und 8 Volt Spannung auf 1 qd Anodenfläche. Die Concentration der Säure, die Stromstärke und die Spannung können in weiten Grenzen geändert werden, ohne das Resultat qualitativ wesentlich zu ändern. Die Einwirkung des Stromes wird unterbrochen, wenn keine unveränderte m-Dioxybenzoësäure mehr vorhanden ist. Durch Eingiessen in Wasser und Abfiltriren wird der Farbstoff gewonnen. Er ist mit dem nach dem ersten Beispiel erhaltenen identisch. — Gallussäure, Tannin, Gallussäureäthylester, Gallaminsäure, Gallanilid, symmetrischer m-Dioxybenzoësäureäthylester, symmetrisches m-Dioxybenzoësäureanilid, Protocatechusäure, β-Resorcylsäure, o-, m- und p-Oxybenzoësäure, Kresotinsäure (Schmelzpunkt 172°) liefern, in analoger Weise behandelt, ähnliche gelbe Beizenfarbstoffe, welche auch ähnliche Reactionen zeigen. Der Farbstoff aus Gallussäure wird erhalten, indem die symmetrische m-Dioxybenzoësäure durch Gallussäure ersetzt wird. Der Farbstoff bildet eine grünlichgelbe Paste. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe. In Natriumcarbonat löst er sich erst mit schön blauer bis blaugrüner Farbe; bei Ueberschuss von Carbonat schlägt die Farbe in Grün um und es bildet sich ein grüner Niederschlag. Die Lösung in Natronlauge ist grünlichgelb. In Wasser, selbst in kochendem, ist er so gut wie unlöslich. Auf chromgebeizter Wolle liefert er grünlichgelbe Nüancen.

Basische alkalirte Farbstoffe der Pyrongruppe vom Farbwerk Mühlheim vorm. Leonhardt & Cp. (D. R. P. Nr. 84 955). Der aus Formaldehyd und o-Amido-p-kresol ($CH_3 : NH_2 : OH = 1:2:4$, s. Pat. 75 138) erhaltene Orangefarbstoff der Pyrongruppe geht durch Alkylirung in röthere Derivate von hohem technischen Werth über. 2 k der Farbbase nach Pat. 75 138 werden mit 25 *l* Spiritus und 2 k Bromäthyl 3 Stunden auf 130 bis 140° im Autoclaven erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit etwa 2 hl Wasser verdünnt, der Spiritus weggekocht, der Farbstoff aus dem erkalteten Filtrat durch Salz abgeschieden und bei mässiger Temperatur getrocknet. Als Alkylirungsmittel dient am besten Brommethyl (in Methylalkohol gelöst) oder Bromäthyl. Weniger gut wirkt Erhitzen mit Schwefelsäure und Methyl- oder Aethylalkohol. Die Ein-

wirkung findet schon bei etwa 130° statt, bei höherer Temperatur, z. B. 180°, entstehen röthere Töne. Die methylirten Producte sind im Allgemeinen röther wie die äthylirten. Es hat sich als zweckmässig erwiesen, die Farbstoffbasen zu alkyliren, doch erhält man auch durch Alkylirung der Salze ein brauchbares Ergebniss.

Basischer Farbstoff der Pyrongruppe. Nach Farbwerk Mühlheim (D.R.P. Nr. 86 967) entsteht Diäthyldiamidoditolylmethanoxyd durch Wasserabspaltung aus dem Condensationsproduct Formaldehyd + Monoäthyl-o-amido-p-kresol (CH_2 : NHR : OH = 1 : 2 : 4, vergl. Pat. 84 988). Man erhält durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure (etwa 3 Th.) auf dem Wasserbad eine gelbrothe Schmelze, welche sich in Wasser mit rother Farbe und grüngelber Fluorescenz löst. Zur Darstellung des Farbstoffs giesst man die Schmelze in 2 Th. Wasser, versetzt mit 2 Th. Salzwasser und 1,3 Th. Eisenchloridlösung von 1,14 spec. Gew. und erhitzt auf dem Wasserbade, bis der Farbstoff sich krystallinisch abgeschieden hat. Man filtrirt ab, wäscht mit heissem, verdünntem Salzwasser nach und presst. Zur Reinigung löst man den Presskuchen in etwa 50 Th. Wasser heiss auf, filtrirt nach dem Erkalten und versetzt das Filtrat mit Natriumnitratlösung, wodurch sich das Nitrat des Farbstoffs krystallinisch abscheidet. Der Farbstoff färbt mit Tannin gebeizte Baumwolle in rothen Tönen an und ist bedeutend gelbstichiger wie die Farbstoffe des Hauptpatentes 59 003.

Darstellung blauer basischer Oxazinfarbstoffe. Farbwerk Mühlheim (D. R. P. Nr. 84 667) hat gezeigt, dass Nitroso-o-dimethylamido-p-kresol (Pat. 78 924) in Combination mit α-Naphtylamin einen blauen basischen Farbstoff liefert, welcher sich von dem entsprechenden Farbstoff aus Nitrosodimethyl-m-amidophenol charakteristisch unterscheidet. Verwendet man nun an Stelle von α-Naphtylamin dessen Alkylsubstitutionsproducte, so werden Farbstoffe von ähnlichen Eigenschaften erhalten, welche sich ebenfalls von den entsprechenden Producten aus Nitrosodimethyl-m-amidophenol vor Allem durch ihre blauere Nüance unterscheiden. — 11 k salzsaures Nitrosodimethylamidokresol werden mit 9 k Aethyl-α-naphtylamin und 40 *l* Spiritus bis zur Beendigung der Farbstoffbildung erwärmt. Nach dem Erkalten krystallisirt der grösste Theil des Farbstoffes aus, der Rest wird durch Entfernung des Alkohols, Auflösen in heissem Wasser, Ausfällen mit Kochsalz und Chlorzink und Umlösen gewonnen. — Bei Anwendung von Dimethyl-α-naphtylamin oder Benzyl-α-naphtylamin wird zweckmässig in Eisessig gearbeitet. (Vgl. Z. angew. 1896, 88.)

Darstellung blauvioletter basischer Farbstoffe von Farbwerk Mühlheim (D.R.P. Nr. 84 668). Die im Hauptpat. 77 885 beschriebenen Farbstoffe lassen sich auch nach der Nitrosomethode erhalten, indem man, statt von Azoderivaten des o-Amido-p-kresols, hier von dessen Nitrosoverbindung ausgeht. Auch das Nitroso-m-amidophenol lässt sich für diesen Zweck verwenden. Man erhält solche Farbstoffe auch, wenn man die Acetylderivate der Nitrosoamidophenole auf α-Naphtyl-

amin oder dessen Substitutionsproducte einwirken lässt und die entstandenen acetylirten Oxazinfarbstoffe nachträglich verseift. — 2,6 k salzsaures Nitrosoamidophenol werden mit 1,5 k α-Naphtylamin und 30 *l* Sprit unter Rückfluss bis zur Beendigung der Reaction erwärmt. Der gebildete Farbstoff krystallisirt in der Hitze aus und wird durch Abfiltriren und Auspressen gewonnen. Er färbt auf tannirter Baumwolle ein klares Violett. — 6 k Nitroso-o-acetamido-p-kresol werden mit 3 k α-Naphtylamin, 3 *l* Salzsäure und 30 *l* Spiritus unter Rückfluss erwärmt. Die Flüssigkeit färbt sich rasch roth, der acetylirte Farbstoff scheidet sich in Krystallen aus und kann durch Abfiltriren isolirt werden. Er färbt gebeizte Baumwolle roth, die Färbungen sind unbeständig gegen Soda. Zur Verseifung wird der acetylirte Farbstoff z. B. mit der 10fachen Menge conc. Schwefelsäure kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, bis eine Probe sich in Wasser mit reinvioletter Farbe löst. Man giesst hierauf in kaltes Wasser und filtrirt den ausgeschiedenen Farbstoff ab.

Zur Herstellung blauer basischer Oxazinfarbstoffe werden vom Farbwerk Mühlheim (D. R. P. Nr. 86 966) 2,6 k salzsaures Nitrosoamidophenol mit 1,5 k o-Amidodimethyl-p-toluidin und 10 *l* Spiritus unter Rückfluss bis zur Beendigung der Reaction (Verschwinden des Nitrosokörpers) erwärmt. Der gebildete Farbstoff scheidet sich beim Erkalten aus und wird durch Abfiltriren und Auspressen gewonnen. — 6 k Nitroso-o-acetamido-p-kresol werden mit 2,5 k m-Toluylendiamin, 3 *l* Salzsäure und 40 *l* Spiritus gelinde unter Rückfluss erwärmt. Der acetylirte Farbstoff scheidet sich aus der roth gewordenen Flüssigkeit krystallinisch aus. Er färbt tannirte Baumwolle roth und ist empfindlich gegen Soda. — Zur Verseifung wird der acetylirte Farbstoff mit der fünf- bis zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, bis eine Probe sich in Wasser mit reinvioletter Farbe löst. Man giesst hierauf das Ganze in kaltes Wasser und filtrirt den ausgeschiedenen Farbstoff ab. (Vgl. J. 1894, 646.)

Nach dem ferneren Pat. 87 133 werden 27 k Nitrosomonoäthylamidokresol mit 17 k Aethyl-α-naphtylamin, 25 *l* Salzsäure (30proc.) und 80 *l* Spiritus unter Rückfluss bis zum Verschwinden des Nitrosokörpers erwärmt. Nach dem Auskochen der Schmelze mit etwa 5 hl Wasser wird die Lösung mit 30 k Natriumacetat gereinigt und der Farbstoff aus dem erkalteten Filtrat mit Kochsalz und Chlorzink gefällt. — 19 k Benzolazomonoäthylamidokresol werden mit 8 k Aethyl-α-naphtylamin, 12 *l* Salzsäure (30proc.) und 40 *l* Spiritus unter Rückfluss erwärmt, bis die Flüssigkeit sich rothblau gefärbt hat und kein Azokörper mehr nachzuweisen ist. Das Reactionsproduct wird wie oben angegeben aufgearbeitet. (Vgl. J. 1894, 647.)

Nach dem ferneren Pat. 87 901 wird das Verfahren des Patentes 62 367 auch auf Monoalkylamidokresol ausgedehnt. Man erhält blaue basische Farbstoffe von analogen Eigenschaften wie die früher beschriebenen durch Einwirkung von Dichlorimiden (z. B. Benzochinondichlorimid,

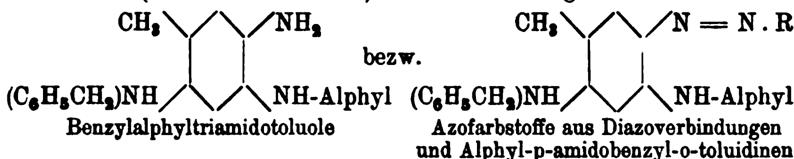
Naphtochinondichlorimid), p-Nitrosoderivaten aromatischer Amine (z. B. Nitrosodimethylanilin), p-Amidoazokörpern (z. B. Amidoazotoluol, Benzolazonaphtylamin, Benzolazodimethylanilin) oder von aromatischen p-Diaminen (z. B. p-Toluylendiamin) auf die Alkylamidokresole; in letzterem Fall müssen die Componenten, wie bereits früher angeführt, zusammen oxydirt werden. (Vgl. J. 1895, 645.)

Zur Herstellung von Azinfarbstoffen werden von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 84 992) im Anschluss an Pat. 81 963 u. 84 504 (J. 1895, 698) 29 k symmetrisches Phenylbenzyltoluylendiamin (erhalten durch Benzyliren von Phenyl-p-amido-o-toluidin) in 100 *l* Sprit gelöst, zu der Lösung unter beständigem Rühren allmählich 28 k Nitrosodimethylanilin hinzugegeben und so lange am Rückflusskühler gelinde erwärmt, bis das Nitrosodimethylanilin verschwunden ist. Beim Erkalten krystallisirt der Farbstoff aus. Er wird durch Absaugen und Waschen mit Alkohol rein erhalten. Tannirte Baumwolle färbt er in blaueren und klareren Nüancen an als der entsprechende Farbstoff aus Phenyl-p-amido-o-toluidin und Nitrosodimethylanilin. — 29 k symmetrisches Phenylbenzyltoluylendiamin werden in 100 *l* Sprit gelöst, unter beständigem Rühren allmählich 29 k Nitrosomonomethyl-o-toluidinchlorhydrat hinzugegeben und so lange erwärmt, bis die Nitrosoverbindung verschwunden ist. Beim Abkühlen krystallisirt der Farbstoff vollständig heraus; er wird durch Absaugen und Waschen mit etwas Alkohol rein erhalten. Auf tannirter Baumwolle färbt er ein ausserordentlich schönes und feuriges Roth, das dem mit Rhodamin S erzeugten kaum nachsteht. — 2,9 k Phenyl-p-amidobenzyl-o-toluidin werden in Phenol gelöst, 4,1 k Amidoazobenzolsulfat hinzugegeben und unter Rühren so lange im Wasserbade erwärmt, bis die Amidoazoverbindung verschwunden ist. Nun wird mit Wasser verdünnt und mit Natronlauge übersättigt, abgepresst, der Presskuchen so lange mit Wasser ausgekocht, als noch Farbstoff in Lösung geht, die Lösung filtrirt, mit Salzsäure angesäuert und der Farbstoff ausgesalzen. Er färbt auf tannirter Baumwolle ein klares blaustichiges Roth. Die Färbungen zeichnen sich durch Waschechtheit und Lichtechtheit aus. — 2,9 k Phenyl-p-amidobenzyl-o-toluidin werden mit 4,3 k Benzolazo-α-naphtylaminchlorhydrat gemischt in 20 k Eisessig eingetragen; es wird nun so lange auf Wasserbadtemperatur erhitzt, bis der Azokörper verschwunden ist, dann die Schmelze mit 2 *l* Salzsäure von 20° B. und Wasser verdünnt und der Farbstoff ausgesalzen. Durch Lösen in heissem Wasser, Filtriren und Aussalzen erhält man ihn rein. Er färbt tannirte Baumwolle in blaustichig rothen Tönen. Die Färbungen sind alkali-, säure- und lichtecht.

Nach dem ferneren Zusatzpat. 87 975 gelangt man zu analogen Resultaten, wenn man das Benzylsubstitutionsproduct der Patentschrift 87 667 durch entsprechende Alkylproducte, wie Alphyl-p-amidoäthyl- bezw. -methyl-o-toluidin, die in der gleichen Patentschrift beschrieben sind, ersetzt. Die Darstellung dieser Farbstoffe entspricht ganz derjenigen der Benzylfarbstoffe. Es ist nur erforderlich, in den Beispielen der

Patentschrift 84 992 die 2,9 k Phenyl-p-amidobenzyl-o-toluidin durch die äquivalente Menge, d. i. 2,3 bezw. 2,2 k Phenyl-p-amido-äthyl (bezw. -methyl-) o-toluidin zu ersetzen. (Vgl. Z. angew. 1896, 578.)

Rothe bis violette Azinfarbstoffe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 84 993). Mit Verbindungen der Formeln:



Benzylalphyltriamidotoluole — Azofarbstoffe aus Diazoverbindungen und Alphyl-p-amidobenzyl-o-toluidinen

werden Farbstoffe erhalten, die in ihren Eigenschaften vollkommene Analogie mit den Producten des Hauptpatentes 84 442 (J. 1895, 699) zeigen, als deren monoalkylirte (monobenzylirte) Derivate sie aufzufassen sind. Sie zeichnen sich vor ihnen jedoch durch ihre viel grössere Klarheit in der Nüance aus. Sie sind identisch mit den durch Einwirkung der p-Azoderivate der aromatischen Amine auf die Alphyl-p-amidobenzyl-o-toluidine entstehenden Farbstoffen. — Die Benzylalphyltriamidotoluole stellt man aus den entsprechenden Azofarbstoffen durch Reduction dar, letztere gewinnt man durch Einwirkung von irgend welchen Diazoverbindungen auf die Benzylalphyl-o-p-toluylendiamine (Alphyl-p-amidobenzyl-o-toluidine). Es werden z. B. 7,2 k Sulfanilsäureazophenyl-p-amidobenzyl-o-toluidin fein gepulvert, mit 1,4 k α-Naphtylamin und 20 k Phenol vermischt und unter Rühren so lange auf einer Temperatur von 90 bis 110° gehalten, bis die braune Farbe der Schmelze in eine reinrothe umgeschlagen ist und sich in einer Probe kein unveränderter Azofarbstoff mehr nachweisen lässt. Die Schmelze wird nun mit überschüssiger warmer verdünnter Natronlauge versetzt und nach dem Erkalten der ausgeschiedene Farbstoff abgepresst. Zur Reinigung löst man den Presskuchen in salzsäurehaltigem heissem Wasser und versetzt die filtrirte heisse Lösung mit Salzsäure. Beim Erkalten krystallisirt der Farbstoff heraus. Er ist leicht löslich in Wasser und färbt tannirte Baumwolle in blaustichig rothen lebhaften Tönen an. Er ist identisch mit dem durch Verschmelzen von Benzolazo-α-naphtylamin mit Phenyl-p-amidobenzyl-o-toluidin erhältlichen Farbstoff. — 3 k Benzylphenyltriamidotoluol werden mit 1,8 k salzsaurem α-Naphtylamin und 20 k Phenol vermischt und unter Rühren und Luftzutritt so lange bei Wasserbadtemperatur gehalten, bis die Farbe der Schmelze rein roth geworden ist und an Intensität nicht mehr zunimmt. Die Aufarbeitung der Schmelze geschieht wie oben; der Farbstoff ist identisch mit dem dort beschriebenen.

Darstellung von Azinfarbstoffen derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 86 224). Die Farbstoffe, welche nach dem Hauptpat. 78 497 und dessen Zusätzen 80 778 und 86 222 durch Condensation von Nitrosoverbindungen secundärer oder tertiärer Amine mit substituirten $\alpha_1 \beta_3$-Naphtylendiaminen und deren Sulfosäuren entstehen, können auch durch gemeinsame Oxydation der den Nitroso-

verbindungen entsprechenden p-Diamine mit den genannten $\alpha_1 \beta_2$-Naphtylendiaminderivaten gewonnen werden. Als Oxydationsmittel können Bichromate, Eisenchlorid, Superoxyde u. dgl. Verwendung finden. — 7,3 k p-Amidodimethylanilin und 19 k Diphenyl-$\alpha_1\beta_2$-naphtylendiamin werden unter Zusatz von Essigsäure in 75 k Sprit gelöst; alsdann lässt man unter Umrühren bei Temperaturen von 40 bis 70° 17 k Kaliumbichromat, in einer geringen Menge Wassers gelöst, allmählich zufliessen. Die Flüssigkeit erwärmt sich stark; die Farbstoffbildung beginnt sofort. Nachdem alles Kaliumbichromat eingetragen ist, gibt man überschüssige concentrirte Salzsäure hinzu und lässt erkalten. Das Chlorhydrat des Farbstoffes scheidet sich in glänzenden Nadeln ab, welche abgesaugt und mit wenig Sprit gewaschen werden. — Mit gleichem Erfolge kann einerseits das p-Amidodimethylanilin durch andere p-Diamine, wie p-Amidomonoalkylaniline, p-Amidodiphenylamin, p-Amidodiäthylanilin, p-Amidoäthylbenzylanilinsulfosäure, andererseits das Diphenyl-$\alpha_1\beta_2$-naphtylendiamin durch die homologen Ditolyl- oder Dixylylverbindungen ersetzt werden. Man gelangt dann zu den im Hauptpatente beschriebenen Farbstoffen. — 20 k Diphenyl-$\alpha_1\beta_2$-naphtylendiamin-α_4-sulfosäure und 7,3 k p-Amidodimethylanilin werden in der 10fachen Menge Alkohol unter Zusatz von 7 k essigsaurem Natrium und 4 k Eisessig in der Wärme gelöst; dann lässt man allmählich eine concentrirte wässerige Lösung von 15 k Kaliumbichromat einlaufen. Die Monosulfosäure des Farbstoffes fällt direct in Nädelchen aus. Man setzt überschüssige Salzsäure hinzu, um das gebildete Chromoxyd zu lösen, und filtrirt ab.

Nach dem ferneren (4.) Zusatzpat. 86 223 wird Phenol als Lösungsmittel angewendet. Diphenyl-$\alpha_1\beta_2$-naphtylendiamin-α_4-sulfosäure und p-Aethoxyazobenzol werden im Verhältniss von 2 : 3 Mol. mit der vierfachen Menge Phenol auf 130 bis 140° erhitzt. Die erhaltene Schmelze wird entweder in Wasser gegossen und mit Natronlauge das Phenol weggeschafft, oder direct in viel Alkohol eingetragen. Die Azinmonosulfosäure krystallisirt dann aus. Durch Sulfirung mit 4 Th. conc. Schwefelsäure erhält man eine Polysulfosäure, die auf Wolle violettblaue Töne erzeugt. — An Stelle von Phenol lassen sich dessen Homologe, Anilin und dessen Homologe u. dgl. verwenden. Bei Anwendung von Anilin u. dgl. wird das überschüssige Lösungs- bezw. Verdünnungsmittel nach beendigter Reaction entweder mit Wasserdampf abdestillirt oder eventuell durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure entfernt. — Die verwendeten Azoverbindungen lassen sich durch beliebige andere Azo-, Amidoazo-, Oxyazoderivate und deren Substitutionsproducte ersetzen. Auch lassen sich an Stelle der benutzten Diphenyl- oder Ditolyl-$\alpha_1\beta_2$-naphtylendiaminsulfosäuren andere Derivate des substituirten m-Naphtylendiamins verwenden. So weit sich die so entstehenden Producte als zu schwer löslich in Wasser erweisen, können dieselben durch Behandeln mit Sulfonirungsmitteln, wie conc. oder rauchende Schwefelsäure, Schwefelsäurechlorhydrin, Schwefelsäure und Phosphorsäure u. dgl. leicht löslich gemacht werden. (Vgl. Z. angew. 1896, 276.)

Nach dem ferneren Zusatzpat. 87 671 wurde gefunden, dass man beim Ersatz der Nitrosoverbindungen der secundären oder tertiären aromatischen Amine oder der Azo-, Amidoazo- oder Oxyazoverbindungen durch solche Nitroso- oder Azokörper, welche lackbildende Gruppen in geeigneter Stellung enthalten, beizenfärbende Azinderivate erhält, die, falls sie nicht direct löslich erhalten werden, durch Sulfiren löslich gemacht und durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure in Polysulfosäuren von werthvollen Färbeeigenschaften übergeführt werden können. Als Nitroso- bezw. Azokörper benutzt man die Nitrosoverbindungen oder Azofarbstoffe von o-Oxycarbonsäuren (Salicylsäure, Oxynaphtoësäure) oder Dioxyderivaten der Naphtalinreihe. — 8,1 Th. Ditolyl-$\alpha_1\beta_2$-naphtylendiamin-α_3-sulfosäure werden unter Zusatz von 2,6 Th. Natriumacetat in 50 Th. Essigsäure (60proc.) gelöst und dann 7,3 Th. Benzolazosalicylsäure zugegeben; man erhitzt auf 110 bis 130° während 4 bis 5 Stunden; die Condensation beginnt alsbald und nach dem Erkalten ist die Masse zu einem aus grünglänzenden Nädelchen bestehenden Krystallbrei erstarrt. Man saugt ab und versetzt, um ein lösliches Salz zu erhalten, mit Soda oder Ammoniak. Man erhält so einen in heissem Wasser mit schöner blaurother Farbe löslichen Farbstoff, welcher in gleicher Nüance auf chromirte Wolle zieht. In stark angesäuertem Wasser ist er schwer löslich. Die Ueberführung in einen auch in saurem Wasser leicht löslichen Farbstoff gelingt leicht, indem man 1 Th. obigen Farbstoffs in der vierfachen Menge Schwefelsäure von 66° Bé. löst und so lange auf 70 bis 90° erwärmt, bis eine Probe in warmem Wasser leicht löslich ist. Der so erhaltene Farbstoff färbt Wolle roth, während chromirte Wolle schön blauroth und echt angefärbt wird. Der Farbstoff zeichnet sich zudem durch grosses Egalisirungsvermögen sowie Echtheit gegen Säure und Alkali aus. — 7,8 Th. Diphenyl-$\alpha_1\beta_2$-naphtylendiamin-α_4-sulfosäure und 8,2 Th. Benzolazo-$\alpha_1\alpha_4$-dioxynaphtalin werden unter Zusatz von 2,7 Th. Natriumacetat und 20 Th. Eisessig 6 Stunden zum gelinden Sieden bezw. so lange erhitzt, bis vollständige Lösung eingetreten ist und die letztere eine rein blaue Farbe zeigt. Beim Eingiessen der Schmelze in Alkohol scheidet sich die schwer lösliche Monosulfosäure krystallinisch aus und wird durch Absaugen und Auswaschen mit Alkohol von der Mutterlauge getrennt. Beim Behandeln dieser Monosulfosäure mit 20proc. rauchender Schwefelsäure bei etwa 50° geht sie in eine Polysulfosäure über, welche beim Eingiessen der Sulfirungsmasse in Wasser sich ausscheidet und nach der Filtration mit Natronlauge in das in heissem Wasser leicht lösliche Natriumsalz übergeführt wird. Chromgebeizte Wolle färbt dieses Product in alkali- und säureechten blauen Tönen an. — Als Lösungsmittel können ebenso gut Phenol, für Nitrosokörper ausserdem Alkohol u. s. w. angewendet werden. — An Stelle der Diphenyl- (bezw. -tolyl-) $\alpha_1\beta_2$-naphtylendiamin-α_4- (bezw. α_3-) sulfosäure können in obigen Beispielen die m-Naphtylendiamine selbst oder andere Sulfosäuren dieser Reihe Verwendung finden, ebenso an Stelle des Azofarbstoffes aus diazotirtem Anilin und Salicylsäure oder $\alpha_1\alpha_4$-Dioxy-

naphtalin die entsprechenden Farbstoffe aus irgend welchen anderen Diazoverbindungen. (Vgl. Z. angew. 1896, 483.)

Sulfosäuren der am Azinstickstoff alkylirten Eurhodine derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 86 109). Eine glatte Alkylirung der Eurhodinsulfosäuren erzielt man bei den von der $\alpha_1 \alpha_4$-Naphtylaminsulfosäure sich ableitenden Eurhodinsulfosäuren. Die Darstellung dieser Farbstoffe geschieht durch Einwirkung von Amidoazo-p-toluol (Schmp. 118,5°) auf Phenyl- (tolyl-) α_1-naphtylamin-α_4-sulfosäure, am besten bei Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels, wie Phenol, p-Toluidin u. s. w., Ueberführung der so erhaltenen Monosulfosäure in eine leicht lösliche Disulfosäure durch Behandeln mit conc. Schwefelsäure und endlich Alkylirung dieser Disulfosäure durch Erhitzen ihrer alkalischen Lösung mit Jodmethyl auf 120 bis 150°. (Vgl. Z. angew. 1896, 276.)

Am Azinstickstoff alkylirte Eurhodine. Denselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 88 365) gelang es durch Sauerstoff abgebende Oxydationsmittel aus o-Toluylendiamin und α-Naphtylamin oder substituirten α-Naphtylaminen eine Reihe von Eurhodinen zu erhalten. Jedoch zeigte sich, dass diese aus o-Toluylendiamin erhaltenen Producte für die Technik völlig werthlos sind. Zu brauchbaren Producten gelangt man dagegen bei Verwendung der Monosubstitutionsproducte des o-Toluylendiamins. Die aus letzteren erhaltenen Farbstoffe sind aufzufassen als am Azinstickstoff alkylirte Eurhodine. Die so aus Methyl- und Aethyl-o-toluylendiamin entstehenden Producte sind identisch mit den in den Patentschriften 77 226 u. 78 222 beschriebenen Eurhodinen, dagegen sind die aus Monobenzyl-o-toluylendiamin und α-Naphtylamin und seinen Substitutionsproducten erhaltenen Farbstoffe bisher auf anderem Wege noch nicht dargestellt worden. Alle diese Farbstoffe bilden, mit conc. Schwefelsäure übergossen, eine für derartige Eurhodine charakteristische rothe Lösung, welche beim Verdünnen mit Wasser zuerst grün, dann wieder roth wird. Sie zeichnen sich durch hervorragende Lichtechtheit und Alkaliechtheit aus und geben, mit Tannin auf Baumwolle fixirt, scharlachrothe Töne. — Von den monosubstituirten o-Diaminen werden verwendet Monomethyl-, -äthyl- und -benzyl-o-toluylendiamin. Als Oxydationsmittel sind besondere Bichromate geeignet, doch können auch Permanganate, Ferricyansalze und andere oxydirend wirkende Mittel Verwendung finden. Je nach der Natur der Verbindungen wird die Oxydation in wässeriger, alkoholischer oder essigsaurer Lösung vorgenommen. — 17,9 k salzsaures α-Naphtylamin werden mit 15 k Monoäthyl-o-toluylendiamin und 50 k Salzsäure in etwa 15 hl Wasser gelöst und auf 0° gekühlt. Dann wird unter Umrühren langsam eine Auflösung von 26,3 k Natriumbichromat in 1 hl Wasser zulaufen gelassen. Die Lösung färbt sich sofort roth. Der zum Theil ausgeschiedene Farbstoff wird mit Chlorzink und Kochsalz vollständig gefällt; der rothe Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, dann wiederholt mit Wasser ausgekocht. Die filtrirte rothe Lösung wird darauf mit

Ammoniak schwach alkalisch gemacht, wodurch Verunreinigungen gefällt werden, die alkalische Lösung mit Salzsäure angesäuert und dann der reine Farbstoff mit Chlorzink und Kochsalz gefällt. Er stellt ein ziegelrothes Pulver dar und färbt tannirte Baumwolle scharlachroth. Der entsprechende Farbstoff aus Aethyl-α-naphtylamin färbt ganz ähnlich, der aus Benzyl-α-naphtylamin etwas gelbstichiger. — In analoger Weise erhält man aus Monomethyl-o-toluylendiamin und α-Naphtylamin, Aethyl- oder Benzyl-α-naphtylamin Farbstoffe, die sich von den entsprechenden Producten aus Monoäthyl-o-toluylendiamin in der Nüance und ihren sonstigen Eigenschaften kaum unterscheiden lassen. — 25 k Benzyl-m-nitro-p-toluidin (zu erhalten durch Einwirkung von Benzylchlorid auf das m-Nitro-p-toluidin $CH_3 : NO_2 : NH_2 = 1:3:4$ bei Gegenwart von Alkali in verdünnter alkoholischer Lösung) werden mit 400 k 80proc. Essigsäure übergossen und unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit etwa 30 k Zinkstaub reducirt. Die filtrirte farblose Lösung wird mit einer Auflösung von 17 k Monoäthyl-α-naphtylamin in 100 k 80proc. Essigsäure versetzt, dann mit Eis auf 0° gekühlt und unter Umrühren eine Auflösung von 26,3 k Natriumbichromat in 50 k Wasser langsam einfliessen gelassen. Aus der rothen Lösung lässt sich der Farbstoff durch Zusatz von conc. Salzsäure ausfällen. Er wird zur Reinigung in viel heissem Wasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak alkalisch gemacht und aus der filtrirten ammoniakalischen Lösung der Farbstoff nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Zusatz von Chlorzink und Kochsalz als ziegelrothes Pulver gefällt. Er färbt tannirte Baumwolle ebenfalls scharlachroth. Der aus α Naphtylamin erhaltene Farbstoff ist ganz ähnlich.

Rothe bis violette basische Azinfarbstoffe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 85231). In der Patentschrift 69188 wurde ein Verfahren zur Darstellung von neuen Azinfarbstoffen beschrieben, welches in gemeinschaftlicher Oxydation von o-Amidodimethyl-p-toluidin (o-Amido-p-dimethylamidotoluol) mit p-Diaminen besteht. An Stelle der genannten p-Diamine kann das $\alpha_1\,\alpha_2$-Naphtylendiamin oder das p-Amidodiphenylamin verwendet werden. Denselben Farbstoff, den man durch gemeinschaftliche Oxydation von o-Amidodimethyl-p-toluidin mit p-Amidodiphenylamin erhält, kann man auch durch Einwirkung von Nitrosodiphenylamin auf erstere Base erzielen. — 19 Th. $\alpha_1\,\alpha_2$-Naphtylendiamin werden mit 15 Th. Amidodimethyl-p-toluidin in wässeriger Lösung mit 30 Th. Kaliumbichromat und Essigsäure oxydirt. Der dabei entstehende Niederschlag wird abfiltrirt und durch einstündiges Kochen mit Wasser und Salzsäure zerlegt. Aus der filtrirten Farbstofflösung wird der Farbstoff mit Kochsalz ausgesalzen. Er färbt tannirte Baumwolle in safraninähnlicher Nüance. (Vgl. Z. angew. 1896, 175.)

Ferneres Zusatzpat. 85232. Die Darstellung obiger Farbstoffe bot Schwierigkeiten in Folge der Schwerlöslichkeit der Salze des $\alpha_1\,\alpha_2$-Naphtylendiamins und der totalen Unlöslichkeit derjenigen des Phenyl- und

Tolyl-α_1 α_2-naphtylendiamins. Diese Schwierigkeiten wurden behoben durch Anwendung von Phenol als Lösungsmittel und Braunstein als Oxydationsmittel. 7,5 k o-Amidodimethyl-p-toluidin, 13 k α_1 α_2-Naphtylendiaminsulfat, 25 k Kochsalz und 17 k Braunstein werden in einem emaillirten, in einem Wasserbade stehenden, mit Rührwerk versehenen Kessel innig gemengt; darauf setzt man 25 k Phenol hinzu und setzt das Rührwerk in Bewegung. Die Masse wird alsbald flüssig, färbt sich blaugrün, dann violett, endlich tief roth. Man heizt nun das Wasserbad an und rührt noch 2 Stunden bei 80 bis 90°. Nach beendeter Farbstoffbildung löst man Phenol und Kochsalz in wenig warmem Wasser auf, zieht diese Lösung ab und kocht das rohe Reactionsproduct wiederholt mit angesäuertem Wasser aus. Aus den vereinigten Filtraten wird der Farbstoff ausgesalzen. Der neue Farbstoff löst sich in Wasser und Alkohol mit rother Farbe, die alkoholische Lösung fluorescirt prächtig gelb; in concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit grüner Farbe. Er besitzt die Zusammensetzung $C_{18}H_{17}N_4Cl$. Der neue Farbstoff färbt Seide und tannirte Baumwolle seif- und lichtecht roth. — 14 Th. salzsaures Phenyl-α_1 α_2-naphtylendiamin, 25 Th. Kochsalz, 17 Th. Braunstein, 7 Th. o-Amidodimethyl-p-toluidin und 25 Th. Phenol werden gemischt. Die weitere Behandlung der Schmelze ist dieselbe. Aus den vereinigten Filtraten wird der Farbstoff durch Zusatz von wenig Salzsäure vollständig ausgefällt. Der Farbstoff löst sich in Wasser und Alkohol mit violetter Farbe, in conc. Schwefelsäure mit grüner Farbe. Die Analyse ergab für das salzsaure Salz die Formel $C_{24}H_{21}N_4Cl$. Der Farbstoff färbt tannirte Baumwolle und Seide echt rothviolett. — Ersetzt man das Phenyl-α_1 α_2-naphtylendiamin durch Tolyl-α_1 α_2-naphtylendiamin, so erhält man einen ganz analogen Farbstoff von der Zusammensetzung $C_{25}H_{23}N_4Cl$.

Nach dem 4. Zusatzpat. 87 560 werden 15 k o-Amidodimethyl-p-toluidin und 12 k p-Toluylendiamin in 5 hl Wasser und 20 k Salzsäure (33proc.) gelöst. Hierauf werden in die mit noch 40 k Essigsäure (50proc.) versetzte Lösung 18 k Braunstein eingerührt. Es entsteht zunächst ein violettes Zwischenproduct, das beim Kochen in den rothen Farbstoff übergeht. Die Farbstofflösung wird filtrirt und ausgesalzen, der abgeschiedene Farbstoff gereinigt. (Vgl. Z. angew. 1896, 447.)

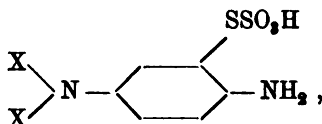
Ferneres Zusatzpat. 89 659. Bei weiterer Bearbeitung des Verfahrens ist es gelungen, blauviolette Farbstoffe herzustellen, die sich durch grosse Seif- und Sodaechtheit auszeichnen. Man geht hierzu von einem in der Amidogruppe substituirten o-Amidodimethyl-p-toluidin aus, besonders von dem aus β-Naphtol und o-Amidodimethyl-p-toluidin gewonnenen Derivat. Dasselbe entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von überschüssigem β-Naphtol mit o-Amidodimethyl-p-toluidin. Aus einem Gemische von Toluol und Ligroin umkrystallisirt, schmilzt es bei 95 bis 96°. Es liefert mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin in einem passenden Lösungsmittel, wie Glycerin, erhitzt einen wasserlöslichen blauvioletten Farbstoff; derselbe entsteht auch bei Ersatz des Nitrosodimethylanilins

durch den entsprechenden Azokörper. — 5 k β-Naphtylamidodimethyl-p-toluidin werden mit Glycerin auf 125° erhitzt, sodann während 1 Stunde 5 k salzsaures Nitrosodimethylanilin in die Schmelze eingetragen und hierauf die Temperatur noch während $^1/_2$ Stunde bei 125 bis 130° gehalten. Die Schmelze wird sodann mit heissem, angesäuertem Wasser ausgezogen und mit Salz gefällt. Durch Umlösen wird der Farbstoff gereinigt. Durch Ersatz des Nitrosodimethylanilins durch Nitrosodiäthylanilin entsteht ein Farbstoff von ähnlicher Nüance. — In concentrirter Schwefelsäure lösen sich die Farbstoffe mit grüner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser nach Blau umschlägt. In Wasser lösen sie sich mit blauvioletter Farbe, in Sprit mit rothvioletter Farbe. Aus der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes fällt Natronlauge die violettgefärbte Basis, unlöslich in Wasser, löslich in verdünnten Säuren und in Aether. Die Farbstoffe dienen zum Färben von gebeizter Baumwolle.

Darstellung von blauen beizenfärbenden Thiazinfarbstoffen. Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 84 233) haben gefunden, dass in dem Verfahren des Pat. 83 046 (J. 1895, 647) unter Erzielung eines ähnlichen Resultates die $\alpha_1 \beta_1$-Naphtochinon-α_2-sulfosäure bez. die $\alpha_1 \beta_1$-Naphtyhydrochinon-α_2-sulfosäure durch die isomeren $\alpha_1 \beta_1$-Naphtochinonmonosulfosäuren oder durch die $\alpha_1 \beta_1$-Naphtochinondisulfosäuren bez. die entsprechenden Hydrochinonsulfosäuren ersetzt werden können. Während indess aus der $\alpha_1 \beta_1$-Naphtochinon-α_2-sulfosäure die Sulfogruppe aus dem Naphtalinkern abgespalten wird, so dass z. B. aus Nitrosodimethylanilin, $\alpha_1 \beta_1$-Naphtochinon-α_2-sulfosäure und Natriumthiosulfat ein Farbstoff entsteht, der keine Sulfogruppe mehr enthält, bleibt bei Anwendung der isomeren Naphtochinon- bez. Naphtohydrochinonsulfosäuren die Sulfogruppe, welche sich nicht auf derselben Seite mit dem Chinon- bez. Hydrochinoncomplex befindet, erhalten. So gewinnt man z. B. aus der $\alpha_1 \beta_1$-Naphtochinon-β_4-sulfosäure, Nitrosodimethylanilin und Natriumthiosulfat einen Farbstoff, der sich vermöge der in ihm befindlichen Sulfogruppe durch vorzügliche Löslichkeit vor dem entsprechenden Product aus der $\alpha_1 \beta_1$-Naphtochinon-α_2-sulfosäure auszeichnet. 25 Th. p-Amidodimethylanilinthiosulfosäure werden in der etwa 30fachen Menge heissen Wassers unter Zusatz von 25 Th. krystallisirten essigsauren Natriums gelöst und einer ebenfalls heissen Lösung von 28 Th. $\alpha_1 \beta_1$-naphtochinon-β_2-sulfosauren Kaliums in etwa 200 Th. Wasser zugefügt. Die Temperatur wird alsdann mehrere Stunden auf 70 bis 100° gehalten, bis die sehr bald beginnende Condensation beendigt ist und der Farbstoff sich in metallglänzenden Krystallen abgesetzt hat. Er zeigt in seinen Eigenschaften grosse Uebereinstimmung mit dem aus Nitrosodimethylanilin, Natriumthiosulfat und $\alpha_1 \beta_1$-Naphtochinon-α_2-sulfosäure erhaltenen, nachträglich sulfurirten Condensationsproducte des Hauptpatentes und färbt ebenfalls mit Fluorchrom vorgebeizte Wolle in rein blauen Tönen an. — Aus p-Amidodiäthylanilinthiosulfosäure und $\alpha_1 \beta_1$-Naphtochinon-β_2-sulfosäure erhält man auf dieselbe Weise den analogen Farbstoff; derselbe liefert

etwas grünstichigere Färbungen als der eben beschriebene. (Z. angew. 1896, 85.)

Nach dem ferneren Zusatzpat. 84 849 kann man die Farbstoffdarstellung auch in der Weise vornehmen, dass man zunächst das Natriumthiosulfat auf die Nitrosoverbindungen der Amine bei Gegenwart von Essigsäure einwirken lässt und die so gewonnenen Reactionsproducte alsdann mit der Naphtochinonsulfosäure zu den Farbstoffen condensirt. Natriumthiosulfat wirkt nämlich bei Gegenwart von schwachen Säuren oder schwachsauer wirkenden Agentien sehr leicht auf die genannten Nitrosoverbindungen ein unter Bildung der entsprechenden alkylsubstituirten p-Phenylendiaminthiosulfosäuren von der allgemeinen Formel:



die bislang nur nach dem Verfahren der Patentschrift 45 839 erhältlich waren. — 3,2 k nitrosomethylbenzylanilinsulfosaures Natrium (1 Mol.) werden unter Zusatz von 3,6 k 33proc. Essigsäure (2 Mol.) in 15 *l* 70 bis 75° warmen Wassers gelöst und schnell einer ebenfalls 75° warmen Lösung von 5 k Natriumthiosulfat (2 Mol.) in 15 *l* Wasser unter lebhaftem Umrühren zugefügt. In kurzer Zeit ist die gelbe Farbe der Nitrosoverbindung verschwunden und eine fast farblose Lösung der Methylsulfobenzyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure entstanden. Hierzu fügt man unter Umrühren 2,8 k $\alpha_1 \beta_1$-naphtochinon-α_2-sulfosaures Kalium (1 Mol.) und erwärmt mehrere Stunden auf 80 bis 100°, bis die bald beginnende Condensation beendet ist und der im Hauptpatente beschriebene Farbstoff sich vollständig in metallglänzenden Krystallen abgesetzt hat. In ganz analoger Weise vollzieht sich die Reaction bei Anwendung der Nitrosoverbindungen anderer tertiärer oder secundärer aromatischer Amine.

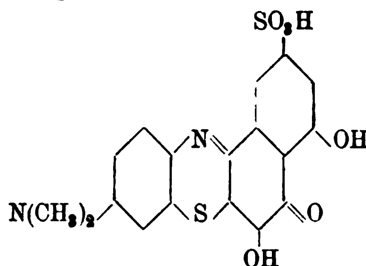
Nach dem ferneren Zusatzpat. 86 717 verläuft die Reaction bei Anwendung von β-Naphtochinon an Stelle der genannten β-Naphtochinonsulfosäure in ganz anderem Sinne. Es tritt zwar ebenfalls mit Leichtigkeit Farbstoffbildung ein, die Producte sind aber ganz verschieden von denen des Hauptpatentes. Sie färben mit Chromsalzen vorgebeizte Wolle nicht blau, sondern grau bis blaugrau und in dunkleren Nüancen schwarz an. Diese Farbstoffe sind identisch mit denjenigen, welche bei der Einwirkung von p-Nitrosoverbindungen auf die β-Naphtohydrochinonthiosulfosäure der Patentschrift 71 314 entstehen. — Vermeidet man indess die Gegenwart von thioschwefelsauren Salzen, indem man nach dem Verfahren der Patentschrift 84 849 sich der alkylirten p-Phenylendiaminthiosulfosäuren bedient, so erhält man auch bei Anwendung des β-Naphtochinons die im Hauptpatent 83 046 beschriebenen Farbstoffe.

Thiazinfarbstoffe; ferneres Zusatzpat. 87 899. Wenn man die Nitrosoverbindungen zunächst für sich mit Natriumthiosulfat in

Reaction bringt, d. h. die Nitrosoverbindungen vor dem Zusatz der Naphtohydrochinonsulfosäure u. s. w. in alkylirte p-Phenylendiaminthiosulfosäuren überführt, kann die Farbstoffbildung alsdann nur unter dem Einflusse eines nachträglich von aussen zugeführten Oxydationsmittels erfolgen. Während die Schliessung des Thiazinringes nach Pat. 73 556 u. 79 172 durch Wasserabspaltung erfolgt, wird hier die Ringschliessung durch Oxydation bewirkt. Die in ersteren Patenten beschriebenen Producte entsprechen in ihrer Constitution und in ihren Eigenschaften den Farbstoffen der Gallocyaningruppe, während die Producte der vorliegenden Erfindung eine neue Klasse von Farbstoffen bilden und durch die Schönheit ihrer Nüance und ihre Echtheitseigenschaften sogar die bekannten blauen Alizarinfarbstoffe übertreffen. — 25 Th. Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure und 28 Th. $\alpha_1 \beta_1$-naphtohydrochinon-β_3-sulfosaures Kalium werden in etwa 800 Th. Wasser suspendirt und hierauf etwa 200 Th. 25proc. Natronlauge zugefügt. Es entsteht sofort eine bräunlich gefärbte Lösung, die unter Einleiten von Luft auf dem Wasserbade erwärmt wird. Nach einiger Zeit scheidet sich das in überschüssiger Natronlauge schwer lösliche basische Natriumsalz des gebildeten Farbstoffes in dunklen Krystallen ab. Wenn deren Menge sich nicht mehr vermehrt, werden sie auf dem Filter gesammelt und in heissem Wasser gelöst. Auf Zusatz von Essigsäure scheidet sich alsdann das neutrale Natriumsalz des Farbstoffes in metallglänzenden Krystallen aus. (Vgl. Z. angew. 1896, 483.)

Nach dem weiteren Zusatzpat. 87 900 erhält man aus α_1-Nitroso-$\beta_1 \beta_4$-dioxynaphtalin durch Reduction und nachfolgende Oxydation das Ber. 23, 522 beschriebene β_4-Oxy-$\alpha_1 \beta_1$-naphtochinon. Führt man die Reduction der Nitrosoverbindung mit Hilfe von Natriumbisulfit aus, so tritt in analoger Weise, wie beim Nitroso-β-Naphtol, zugleich eine Sulfogruppe in α_2-Stellung, und man erhält bei der Oxydation die β_4-Oxy-$\alpha_1 \beta_1$-naphtochinon-α_2-sulfosäure, deren Kaliumsalz sich aus der Oxydationslösung auf Zusatz von Chlorkalium in rothbraunen Krystallen ausscheidet. Die gelbrothe wässerige Lösung färbt sich auf Zusatz von Sodalösung blau. Das in derselben Weise aus Nitroso-$\beta_1 \beta_2$-Dioxynaphtalin dargestellte β_2-oxy-$\alpha_1 \beta_1$-naphtochinon-α_2-sulfosaure Kalium wird in braunrothen Krystallen erhalten. Die gelbe wässerige Lösung färbt sich auf Zusatz von Soda violett. Reducirt man den aus β_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure G und einer Diazoverbindung in essigsaurer Lösung gebildeten Azofarbstoff und oxydirt die so erhaltene $\alpha_1 \beta_1$-Diamido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure mit Kaliumbichromat, so entsteht die in Wasser sehr leicht lösliche α_4-Oxy-$\alpha_1 \beta_1$-naphtochinon-β_3-sulfosäure, deren Kaliumsalz sich nach Sättigen der Reactionsflüssigkeit mit Chlorkalium in braunrothen Krystallen abscheidet. Die gelbe wässerige Lösung desselben färbt sich auf Zusatz von Soda intensiv rosenroth. In ganz analoger Weise erhält man die Carboxylderivate des β-Naphtochinons, z. B. $\alpha_1 \beta_1$-Naphtochinon-β_2-carbonsäure aus der $\beta_1 \beta_2$-Naphtolcarbonsäure (Fp. 216°) oder $\alpha_1 \beta_1$-Naphtochinon-β_3- und β_4-carbonsäure aus

β_1-naphtol-β_3- bez. β_4-carbonsäure, welch letztere aus den entsprechenden Naphtylaminsulfosäuren durch Ueberführung derselben in die Cyannaphtalinsulfosäuren, Verseifen derselben und Verschmelzen der resultirenden Naphtalinsulfocarbonsäuren mit Alkalien dargestellt werden können. — Von den zahlreichen auf diese Weise erhältlichen Abkömmlingen des $\alpha_1 \beta_1$-Naphtochinons bez. Naphtohydrochinons haben sich diejenigen als nicht brauchbar erwiesen, in welchen die β_2- oder α_3-Stellung durch eine Sulfogruppe oder die α_2-Stellung durch Hydroxyl ersetzt ist, wie $\alpha_1 \beta_1 \alpha_2$-Trioxynaphtalin oder α_4-Oxy-$\alpha_1 \beta_1$-Naphtochinon-$\alpha_3 \beta_4$-disulfosäure. Eine in α_2-Stellung befindliche Sulfogruppe oder eine Carboxylgruppe in β_2-Stellung wirkt nicht hinderlich, da diese Gruppen während des Processes der Farbstoffbildung eliminirt werden. — 30 Th. nitrosomethylbenzylanilinsulfosaures Natrium, gelöst in 1000 Th. Wasser, werden unter Zusatz von 36 Th. 33proc. Essigsäure und 50 Th. Natriumthiosulfat bis zum Verschwinden der gelben Farbe erwärmt, alsdann 24 Th. $\alpha_1 \beta_1$-naphtochinon-β_3-carbonsaures Kalium zugefügt und weiter erwärmt, bis die bald beginnende Ausscheidung des Farbstoffes beendet ist. Derselbe ist dem entsprechenden aus $\alpha_1 \beta_1$-Naphtochinon-α_2-sulfosäure erhältlichen in seinen Eigenschaften sehr ähnlich. Das aus Nitrosodimethylanilin und α_4-Oxy-$\alpha_1 \beta_1$-naphtochinon-β_3-sulfosäure erhaltene Product besitzt z. B. folgende Formel:



Die Farbstoffe lösen sich, sofern sie eine Sulfo- oder Carboxylgruppe enthalten, wie die Farbstoffe des Hauptpatentes mit rein blauer Farbe in Wasser und färben mit Chromsalzen vorgebeizte Wolle in lebhaft blauen Tönen an. Auch in den Nüancen stehen die neuen Producte denen des Hauptpatentes sehr nahe. Die Farbstoffe aus $\alpha_1 \beta_1$-Naphtochinon-β_3- bez. -β_4-carbonsäure und Nitrosomethylsulfobenzylanilin z. B. färben etwas grüner, als das aus der $\alpha_1 \beta_1$-Naphtochinon-α_2-sulfosäure und derselben Nitrosoverbindung erhaltene Product. Der Farbstoff aus Nitrosodimethylanilin und α_4-Oxy-$\alpha_1 \beta_1$-naphtochinon-β_3-sulfosäure färbt ebenfalls etwas grüner, als das entsprechende nicht hydroxylirte Product aus $\alpha_1 \beta_1$-Naphtochinon-β_3-sulfosäure. Von dem Farbstoff aus Nitrosomethylsulfobenzylanilin und β_4-Oxy-$\alpha_1 \beta_1$-naphtochinon oder β_4-Oxy-$\alpha_1 \beta_1$-naphtochinon-α_2-sulfosäure gilt das Gleiche. Der entsprechende Farbstoff aus der β_3-Oxy-$\alpha_1 \beta_1$-naphtochinon-α_2-sulfosäure färbt dagegen etwas röther und stumpfer. So weit die neuen Farbstoffe keine Sulfogruppen ent-

halten, werden sie zweckmässig mit Sulfirungsmitteln behandelt und so leichter löslich gemacht.

Zur Darstellung von Safraninfarbstoffen werden nach Angabe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 87175) 36 Th. Tolusafranin (1 Mol.) mit einer Mischung aus 100 Th. Alkohol und 22 Th. Bromäthyl (2 Mol.) 10 Stunden lang auf etwa 180° erhitzt. Das Reactionsproduct wird nach dem Abdestilliren des Alkohols in Wasser gelöst und aus der Lösung das alkylirte Tolusafranin mit Kochsalz gefällt. Die mit demselben erzeugten Färbungen entsprechen den Färbungen, welche mit dem durch Oxydation von je 1 Mol. p-Amidomonoäthyl-o-toluidin, Monoäthyl-o-toluidin und o-Toluidin erhaltenen Safranine der Patentschrift 88954 erzielt werden. Durch Anwendung von 1 Mol. Bromäthyl auf 1 Mol. Tolusafranin erhält man das Monoäthyltolusafranin. — In analoger Weise verläuft die Reaction, wenn man an Stelle des Bromäthyls andere Alkylirungsmittel, wie Benzylchlorid, oder wenn man an Stelle des Tolusafranins die gemischten Safranine anwendet, z. B. die durch Oxydation von p-Phenylendiamin mit 2 Mol. o-Toluidin oder von p-Toluylendiamin mit 2 Mol. Anilin erhältlichen Farbstoffe.

Farbstoffe der Safraninreihe. Nach Angabe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 88954) soll man p-Amidomonoalkyl-o-toluidin mit einem primären, secundären oder tertiären aromatischen Monamin zum entsprechenden Indamin combiniren und letzteres alsdann mit einem primären Amin zum Safranin zusammen oxydiren. Selbstredend lässt sich der Process auch in der Weise ausführen, dass man, statt vom p-Amidomonoalkyl-o-toluidin auszugehen, p-Phenylendiamin, p-Amidodialkylamin u. dgl. mit dem Monoalkyl-o-toluidin vereinigt. Ferner lassen sich die beiden Operationen, die Bildung des Indamins und die Ueberführung des letzteren in das Safranin, zu einer einzigen Operation vereinigen, indem man p-Amidomonoalkyl-o-toluidin direct mit 2 Mol. einer primären Base oder mit einem Gemisch aus 1 Mol. einer primären und 1 Mol. einer secundären oder tertiären Base zusammen oxydirt. — Es werden z. B. 18,6 Th. salzsaures Nitrosomonomethyl-o-toluidin, gelöst in 500 Th. Wasser, in üblicher Weise durch Zinkstaub und Salzsäure in das entsprechende Diamin übergeführt und die neutrale Lösung mit einer Lösung von 15,8 Th. salzsaurem Monomethyl-o-toluidin versetzt. Unter Kühlung und fortwährendem Umrühren fügt man 20 Th. Kaliumbichromat in 5proc. Lösung und nach vollendeter Indaminbildung eine Lösung von 14,5 Th. salzsaurem o-Toluidin hinzu. Hierauf wird so lange erwärmt, bis die blaugrüne Farbe der Lösung in ein reines Roth übergegangen ist, worauf durch nochmaligen Zusatz von 20 Th. Bichromat und weiteres Erwärmen die Farbstoffbildung zu Ende geführt wird. Man filtrirt und salzt das gebildete Safranin aus. Der Farbstoff färbt tannirte Baumwolle in sehr feurigen, rothen Nüancen an, welche an die mit Rhodamin S erzielten erinnern. — Die aus 18,6 Th. salzsaurem Nitrosomonomethyl-o-toluidin

durch Reduction erhaltene Lösung von p-Amidomonomethyl-o-toluidin wird mit 29 Th. salzsaurem o-Toluidin (2 Mol.) in 500 Th. Wasser versetzt und hierauf durch Zusatz von 40 Th. Kaliumbichromat in 5proc. Lösung unter Erwärmen zum Safranin oxydirt. Dasselbe färbt tannirte Baumwolle etwas weniger lebhaft und in etwas gelbstichigeren Nüancen an als der Farbstoff des ersten Beispiels. — Aehnliche Producte entstehen, wenn man an Stelle des salzsauren Monomethyl-o-toluidins eine andere secundäre Base, wie Monomethyl- oder Monoäthylanilin, oder eine tertiäre Base, wie Dimethylanilin, setzt. Andererseits lässt sich auch das benutzte o-Toluidin durch Anilin, o-Anisidin oder eine andere primäre Base ersetzen. Desgleichen lässt sich selbstredend an Stelle des salzsauren o-Toluidins im zweiten Beispiel die äquivalente Menge Anilin, o-Anisidin oder ein Gemisch aus 1 Mol. einer primären und 1 Mol. einer secundären oder tertiären aromatischen Base verwenden.

Basische Farbstoffe und deren Sulfosäuren erhalten die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 86 222) aus substituirten $\alpha_1 \beta_2$-Naphtylaminen, entspr. Hauptpat. 78 497 (J. 1894, 657). Von den Producten des Pat. 77 866 kommen die aus der β_1-Naphtylamin-$\alpha_3 \alpha_4$-disulfosäure C und den primären aromatischen Aminen gewonnenen zweifach substituirten $\alpha_1 \beta_2$-Naphtylendyamin-α_3-sulfosäuren in Betracht, von den nach Pat. 78 854 erhältlichen, durch zwei verschiedene aromatische oder durch einen aliphatischen und einen aromatischen Rest substituirten m-Naphtylendiaminen und deren Sulfosäuren wurden bislang zu Farbstoffzwecken verwendet die aus Aethyl-α_1-naphtylamin-β_2-sulfosäure und Anilin bezw. p-Toluidin erhältlichen Basen (das Aethylphenyl- (bezw. -tolyl-) $\alpha_1 \beta_2$-naphtylendiamin), sowie die aus Aethyl-α_1-naphtalin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure und p-Toluidin, aus Aethyl-α_1-naphtylamin-$\beta_2 \alpha_4$-disulfosäure und Anilin oder p-Toluidin, aus Phenyl-α_1-naphtylamin-$\beta_2 \beta_3 \alpha_4$-trisulfosäure und p-Toluidin und aus Phenyl-α_1-naphtylamin-$\beta_2 \alpha_3 \beta_4$-trisulfosäure und p-Toluidin gewonnenen Sulfosäuren. — 8,3 k Di-p-tolyl-$\alpha_1 \beta_2$-naphtylendiamin-α_3-sulfosäure C und 4,5 k Nitrosomonomethyl-o-toluidin werden unter Zusatz von 2,7 k Natriumacetat in 18 k Alkohol gelöst und allmählich auf 60° angewärmt. Die Reaction schreitet von selbst weiter und am Ende hat sich die Monosulfosäure des Farbstoffes in glänzenden Nädelchen abgeschieden. Nach dem Filtriren und Trocknen trägt man 1 Th. der Monosulfosäure in 4 Th. Schwefelsäuremonohydrat ein und erwärmt auf 80 bis 100°, bis eine Probe in Alkali klar löslich ist. Die in heissem Wasser leicht lösliche Sulfosäure wird in Form ihres Natronsalzes isolirt; sie bildet rothgelbe Blättchen und erzeugt auf Wolle klare bläulich rothe Töne. — Ersetzt man das Nitrosomonomethyl-o-toluidin durch die äquivalente Menge Nitrosoäthyldiphenylamin und sulfirt das zunächst entstehende Product, so gelangt man zu einem violetten Farbstoff. Bei der Condensation von Ditolyl-$\alpha_1 \beta_2$-naphtylendiamin-α_3-sulfosäure mit Nitrosoäthylbenzylanilinsulfosäure entsteht ein Farbstoff, der Wolle violett anfärbt. — 7,1 k Aethyl-p-tolyl-$\alpha_1 \beta_2$-naphtylendiamin-α_4-sulfo-

säure und 9,6 k Nitrosoäthylbenzylanilinsulfosäure werden unter Zusatz von 2,7 k Natriumacetat in 20 k Alkohol erwärmt, bis die Nitrosoverbindung verschwunden ist. Man giesst in Wasser, kocht auf und salzt den Farbstoff aus. Er färbt Wolle in blauen Tönen an. — Beim Ersatz der Aethyl-p-tolyl-α_1 β_2-naphtylendiamin-α_4-sulfosäure in diesem Beispiele durch eine äquivalente Menge Phenyl-p-tolyl-α_1 β_2-naphtylendiamin-α_3 β_4-disulfosäure erhält man einen Wolle blauviolett anfärbenden, beim Ersatz durch die Phenyl-p-tolyl-α_1 β_2-naphtylendiamin-β_3 α_4-disulfosäure einen grünblauen Farbstoff. — Verwendet man eine äquivalente Menge Aethylphenyl-α_1 β_2-naphtylendiamin und behandelt die resultirende Azinmonosulfosäure mit sulfirenden Agentien, so gelangt man zu einer violett färbenden Polysulfosäure. — Durch Condensation von Aethylphenyl-α_1 β_2-naphtylendiamin mit Nitrosodimethylanilin und Sulfirung des zunächst entstehenden basischen Farbstoffes erhält man einen Farbstoff, der Wolle blauviolett anfärbt. — 17,5 Th. Chinondichlordiimid, 27,6 Th. Aethyl-p-tolyl-α_1 β_2-naphtylendiamin, 200 Th. Alkohol und 13,6 Th. essigsaures Natrium werden auf dem Wasserbade etwa 2 Stunden bezw. so lange erwärmt, bis die Farbstoffbildung vollendet ist. Man setzt alsdann conc. Salzsäure zu und isolirt den Farbstoff als salzsaures Salz. Er färbt tannirte Baumwolle rothviolett an. Beim Behandeln mit sulfirenden Agentien geht er in eine wasserlösliche Sulfosäure über. — 6,8 k Aethylphenyl-α_1 β_2-naphtylendiamin-α_4-sulfosäure und 12 k Benzolazophenyl-α_1-naphtylamin-α_4-sulfosäure werden unter Zusatz von 2,7 k Natriumacetat in 40 k Eisessig gelöst und etwa 4 Stunden auf 100° erhitzt. Alsdann giesst man in heisses Wasser, fällt den ziemlich schwerlöslichen Farbstoff mit Salz und reinigt denselben durch Umlösen aus heissem Wasser unter Zusatz von Soda. Er erzeugt auf Wolle blaue Töne. — In analoger Weise erhält man aus Aethyl-p-tolyl-α_1 β_2-naphtylendiamin-β_3-sulfosäure und Benzolazomonoäthyl-α-naphtylamin ein Product, das durch Sulfiren in eine leicht lösliche, Wolle violett anfärbende Polysulfosäure übergeht. — In ganz analoger Weise lassen sich aus den übrigen m-Naphtylendiaminderivaten und den Nitroso- oder Azoverbindungen der aromatischen Amine (oder den Chinonimiden) bezw. deren Sulfosäuren die Farbstoffe darstellen. — Die entstehenden Farbstoffe gehören nicht zu den Isorosindulinen, sondern zu den Rosindulinen, und zeigen auch ganz das Verhalten der Farbstoffe dieser Reihe. Das Azobenzol kann selbstverständlich durch seine Homologen und Analogen, wie z. B. Azotoluol, Azonaphtalin, Oxyazobenzol, Aethoxyazobenzol, Oxyazobenzolsulfosäure u. s. w. ersetzt werden. Aus den substituirten m-Naphtylendiaminen selbst und unsulfirten Azoderivaten erhält man so basische Körper, die durch Sulfiren in Farbstoffsulfosäuren übergehen. Die aus den substituirten m-Naphtylendiaminsulfosäuren oder aus sulfirten Azokörpern entstehenden Farbstoffe werden, wenn sie sich als zu schwerlöslich erweisen, zweckmässig durch Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure oder deren Ersatzmitteln, wie Monohydrat, Schwefelsäurechlorhydrin u. s. w., in Polysulfosäuren

übergeführt. Die so entstehenden Farbstoffsulfosäuren färben Wolle in saurem Bade roth bis violettblau an, also in Tönen, die im Vergleich zu den mit den Farbstoffen aus Amidoazokörpern erhaltenen mehr nach dem Roth des Spectrums hin verschoben sind.

Scharlachrothe Farbstoffe der Safraninreihe. Das Wesentliche des Verfahrens vom Farbwerk Mühlheim vorm. Leonhardt & Cp. (D. R. P. Nr. 86 608) besteht darin, vom p-Dimethylamido-o-toluidin auszugehen und aus demselben durch Einwirkung bestimmter unsubstituirter p-Amidoazokörper scharlachrothe stark basische Farbstoffe vom Typus des Safranins zu erhalten. — 4 k salzsaures o-Amidoazotoluol, 1,5 k o-Amidodimethyl-p-toluidin, 2,4 k Salzsäure (30proc.) und 4 k Glycerin werden in einem emaillirten Kessel unter Rühren allmählich auf etwa 110° erhitzt. Unter Aufschäumen vollzieht sich die Reaction. Gegen Ende derselben erstarrt die Masse krystallinisch. Man löst das Reactionsproduct in 150 *l* heissem Wasser, versetzt mit 1,5 k Soda und treibt das regenerirte o-Toluidin mit Dampf ab. Die zurückbleibende Lösung des Farbstoffes wird nach einigem Stehen filtrirt und der Farbstoff nach dem Ansäuern mit Kochsalz gefällt. Statt Glycerin lassen sich auch Wasser, Spiritus oder andere passende Verdünnungsmittel verwenden. Das Arbeiten mit freiem o-Amidodimethyl-p-toluidin ist weniger vortheilhaft. Die so erhaltenen Farbstoffe zeigen die allgemeinen Eigenschaften der Safranine und besitzen insbesondere eine hohe Krystallisationsfähigkeit. Sie bilden die ersten rein scharlachrothen basischen Farbstoffe von genügender Beständigkeit. Scharlachrothe Nüancen auf gebeizter Baumwolle konnten bisher immer nur durch Mischung blaurother Farbstoffe (insbesondere des Safranins selbst) mit gelben Farbstoffen erhalten werden. Derartige Mischfarben haben aber bekanntlich in ihrer Anwendung stets die mannigfachsten Uebelstände im Gefolge, welche verschwinden, sobald einheitliche Producte verwendet werden.

Blaue basische Farbstoffe aus alkalirten Safraninen der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 86 971). 50 k Dimethylsafranin (aus Dimethyl-p-phenylendiamin und Anilin erhalten), 25 k Diamidodiphenylmethan und 250 *l* Wasser werden in einem Autoclaven mit Rührwerk während etwa 4 bis 6 Stunden auf 180° bis zum Verschwinden der rothvioletten Safraninfärbung erhitzt. Die erhaltene Reactionsmasse wird nun unter Zusatz von Wasser und der nöthigen Menge Salzsäure aufgekocht, wobei vollständige Lösung ohne Rückstand erfolgt. Der Farbstoff wird durch Zusatz von concentrirter Salzsäure gefällt; die Fällung kann auch mit Kochsalz und Chlorzink bewerkstelligt werden. Der Farbstoff fällt als schwarzes, sandiges Pulver aus, das trocken sich schon in kaltem Wasser sehr leicht mit blauer Farbe löst. Essigsaures und kohlensaures Natron sowie Alkalien fällen die Base violettroth. Ebenso wird der Farbstoff durch Hinzufügen von Salzsäure oder Schwefelsäure gefällt. In Alkohol ist er schwer mit blauer Farbe löslich; in concentrirter Schwefelsäure

löst er sich grün, auf Zusatz von Wasser blau werdend. — 50 k Dimethylsafranin, 25 k Diamidodiphenylmethan und 250 k Sprit, wie oben behandelt, gibt auch den daselbst beschriebenen Farbstoff. — 50 k Safranin aus Dimethyl-p-phenylendiamin und Xylidin, 25 k Diamidodiphenylmethan und 250 *l* Wasser, wie angegeben behandelt und verarbeitet, gibt, abgesehen von einer reiner blauen Nüance, einen Farbstoff von sonst gleichen Eigenschaften wie nach dem ersten Beispiel. — 50 k Safranin aus Diäthyl-p-phenylendiamin und Anilin, 25 k Diamidodiphenylmethan, 250 *l* Wasser gibt einen reiner blauen Farbstoff. — 50 k Dimethylsafranin, 25 k Diamidodi-o-tolylmethan, 250 *l* Wasser, wie oben behandelt, gibt einen in Nüance ähnlichen, in Eigenschaften gleichen Farbstoff wie dort. (Vgl. Z. angew. 1896, 334.)

Safraninartige Farbstoffe mittels Diamidodialphylmethanen derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 89001). Die Farbstoffe „Safrosaniline“ entstehen bei der gemeinsamen Oxydation von 1 Mol. Indamin (bezw. des zur Indaminbildung erforderlichen Gemenges von 1 Mol. eines aromatischen p-Diamins und eines aromatischen Monamins mit unbesetzter Parastellung) und 1 Mol. Diamidodiphenylmethan (oder dessen Homologen) in salzsaurer wässeriger Lösung. Sie haben vielfach Aehnlichkeit mit den Safraninen, zeichnen sich aber vor diesen, sowie vor allen anderen basischen Azinfarbstoffen durch nahezu absolute Seif- und Sodaechtheit aus. Ausserdem besitzen sie bemerkenswerthe Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser. — Zur Herstellung von Phenosafrosanilin wird eine Lösung der molecularen Mengen von p-Phenylendiamin und Anilin, wie man sie zum Zwecke der Safraninfabrikation durch Reduction von Amidoazobenzol mit Zink oder Eisen und Salzsäure bereitet, mit der berechneten Menge von Diamidodiphenylmethan, gelöst in verdünnter Salzsäure, versetzt, das Ganze zu einer etwa 1 proc. Lösung verdünnt und kalt mit Kaliumbichromat oder Braunstein oxydirt. Hierbei entsteht zunächst das bekannte blaue Phenoindamin. Von Zeit zu Zeit bringt man einen Tropfen der Flüssigkeit auf Filtrirpapier und betupft den farblosen Auslauf desselben mit einem Tropfen einer Kaliumbichromatlösung: So lange an der Berührungsstelle noch Blaufärbung stattfindet, muss noch Oxydationsmittel hinzugefügt werden. Sobald aber diese Probe das Ende der Indaminbildung anzeigt, fügt man noch $^2/_3$ bis $^1/_2$ der bereits verbrauchten Menge an Oxydationsmittel hinzu und erhitzt nun zum Kochen. Die blaue Farbe des Indamins verschwindet alsbald und die Lösung nimmt die schöne rothe Farbe des Safrosanilins an. Nach 2- bis 3stündigem Kochen ist die Reaction beendet; man filtrirt nun heiss, säuert das Filtrat mit etwas Salzsäure an und fällt den Farbstoff mit Salz aus. Durch Umlösen erhält man das Phenosafrosanilin rein in Gestalt von metallisch-grünglänzenden Krystallen. Es löst sich in Alkohol und Wasser mit tiefrother Farbe; die alkoholische Lösung zeigt gelbe Fluorescenz. Alkalien bringen in diesen Lösungen keine Veränderung hervor. Der Farbstoff gibt vier verschiedene Salze, welche sich durch eigenthümliche Färbungen aus-

zeichnen. Mit wasserfreien Säuren, also z. B. mit schwach rauchender Schwefelsäure, erhält man eine tief orangegelbe Lösung; verdünnt man diese mit einigen Tropfen Wasser oder besser mit etwas Schwefelsäure, so erhält man eine grüne Lösung; verdünnt man diese weiter, so erhält man ein tiefes Blau, welches bei noch weiterer Verdünnung durch Violett in Roth übergeht. Das Safrosanilin färbt mit Tannin und Brechweinstein gebeizte Baumwolle seif- und sodaecht roth, ebenso färbt es ungebeizte Baumwolle in Gegenwart von Natriumacetat roth. — An Stelle des p-Phenylendiamins kann man p-Toluylendiamin, an Stelle des Anilins das o-Toluidin, an Stelle des Diamidodiphenylmethans das Diamidoditolylmethan oder das Diamidodi-p-xylylmethan nehmen. Man erhält so eine Reihe von Safrosanilinen, welche sich von dem einfachsten Repräsentanten der Gruppe durch Nüance wenig unterscheiden und ihm in allen sonstigen Eigenschaften völlig gleichen. — Zur Herstellung von Dimethylsafrosanilin wird eine Lösung von Dimethyl-p-phenylendiamin, wie man sie durch Reduction von salzsaurem Nitrosodimethylanilin mit Zink oder Eisen erhält, mit der molecularen Menge salzsaurem Anilin und mit einer salzsauren Lösung der berechneten Menge von Diamidodiphenylmethan vermischt; hierauf wird das Gemenge unter den oben gegebenen Vorsichtsmaassregeln oxydirt und auf reinen Farbstoff verarbeitet. Das so gewonnene Dimethylsafrosanilin löst sich in Wasser mit violettrother Farbe und färbt gebeizte und ungebeizte Baumwolle violettroth. Die Färbungen auf gebeizter Baumwolle sind ausserordentlich seif- und sodaecht. — Ersetzt man im vorigen Beispiele das salzsaure Anilin durch die äquivalente Menge salzsauren Dimethylanilins, so erhält man das Tetramethylsafrosanilin. Dasselbe färbt tannirte Baumwolle seif- und sodaecht blauviolett. Ungebeizte Baumwolle färbt es in Gegenwart von Natriumacetat blauviolett. (Vgl. Z. angew. 1896, 737.)

Sulfosäure des Rosindulins der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 85757). In Pat. 52922 ist gezeigt, dass mit der Bildung des Phenylrosindulins gleichzeitig der Eintritt einer Sulfogruppe in das Farbmolecül bewirkt werden kann, indem ein sulfonirtes Derivat des Naphtalins, z. B. Amidonaphtochinonimidsulfosäure, mit Anilin und salzsaurem Anilin verschmolzen wird; die hierbei entstehende Sulfosäure des Phenylrosindulins trägt die Sulfogruppe dementsprechend im Naphtalinrest des den Kern des Farbstoffes bildenden Naphtophenazins. Durch Condensation von Oxynaphtochinonanilsulfosäure mit monosubstituirten o-Diaminen erhält man andererseits Sulfosäuren von Indulinen, welche die Sulfogruppe in dem abspaltbaren Phenylrest des Farbmolecüls enthalten. Durch Condensation von Oxynaphtochinonanil mit einer Sulfosäure des Monophenyl-o-phenylendiamins endlich erhält man Sulfosäuren des Phenylrosindulins, deren Sulfogruppe sich in dem Benzolrest des Naphtophenazins befindet. — Condensirt man nun das Oxynaphtochinonimid mit der Phenyl-o-phenylendiaminsulfosäure, so gelangt man zu einer in Wasser schwer löslichen Monosulfosäure

des Rosindulins. Gegenüber der Verwendung des o-Amidodiphenylamins zur Synthese des Rosindulins nach den Angaben von Kehrmann und Messinger (Ber. 24, 587) bietet die Anwendung der Sulfosäure dieser Base in mehrfacher Beziehung grosse Vortheile, insofern als sie viel leichter darstellbar ist und für die Condensation mit Oxynaphtochinonimid wider Erwarten sich viel besser eignet als die Base selbst. Die aus der Condensation hervorgehende Monosulfosäure wird durch weiteres Sulfuriren in ein wasserlösliches Product übergeführt. — Zur Herstellung in Wasser schwer löslicher Monosulfosäure des Rosindulins wird eine Mischung von 10 k β-Oxy-α-naphtochinonimid, 15 k o-Amidodiphenylaminsulfosäure, 150 k Alkohol und 75 *l* Wasser zum Kochen erhitzt, wobei die Anfangs dünne Paste schnell dick wird unter Bildung der in feinen, glänzenden Nädelchen auskrystallisirenden Rosindulinmonosulfosäure. Die Reaction ist beendet, wenn beim Auskochen einer Probe der Mischung mit Alkohol die Menge der in Spiritus unlöslich hinterbleibenden Rosindulinsulfosäure nicht mehr zunimmt. Das Reactionsproduct wird durch Abfiltriren, Auswaschen mit heissem Alkohol, Pressen und Trocknen isolirt. — Zur Herstellung wasserlöslicher Sulfosäure des Rosindulins werden 10 k Rosindulinmonosulfosäure bei 5 bis 10° eingetragen in 60 k Schwefelsäure von 23 Proc. Anhydridgehalt. Nach dem Eintragen wird auf 90° erwärmt, bis eine Probe in viel kaltem Wasser klar löslich ist. Die Schmelze wird auf 140 k Eis geschöpft, die in der verdünnten Schwefelsäure schwer lösliche Rosindulinsulfosäure filtrirt, mit Salzlösung ausgewaschen, gepresst und getrocknet. (Vgl. Z. angew. 1896, 175.)

Zur Darstellung von Rosindulinen werden nach Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 86 943) moleculare Mengen von α-Naphtylamin und o-Amidodiphenylaminsulfosäure bezw. Derivate dieser Stoffe in wässeriger Lösung mit Oxydationsmitteln behandelt. 14,3 k α-Naphtylamin und 26,5 k o-Amidodiphenylaminsulfosäure werden in verdünnter Salzsäure oder Essigsäure gelöst und kalt mit einer wässerigen Lösung von 20 k Kaliumbichromat versetzt. Die ziemlich schwer lösliche Rosindulinsulfosäure fällt sofort als metallglänzendes braunes Pulver krystallinisch aus. — 17,1 k Aethyl-α-naphtylamin und 26,5 k o-Amidodiphenylaminsulfosäure werden in verdünnter Salzsäure oder Essigsäure gelöst und in der Kälte so lange mit Eisenchloridlösung versetzt, bis sich der krystallinische Niederschlag der ziemlich schwer löslichen Aethylrosindulinsulfosäure nicht mehr vermehrt. — 22,3 k α_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure und 26,5 k o-Amidodiphenylaminsulfosäure werden in Soda gelöst und so lange mit einer Lösung von rothem Blutlaugensalz versetzt, bis eine Probe bei Zusatz von Blutlaugensalz keine Zunahme der Farbenintensität mehr zeigt. Die Rosindulindisulfosäure wird durch Kochsalz gefällt.

Nach dem Zusatzpat. 87 207 gelangt man zu Farbstoffen derselben Körperklasse, wenn man die o-Amidodiphenylaminsulfosäure durch ihre Homologen ersetzt. Als besonders werthvoll haben sich diejenigen Pro-

ducte erwiesen, welche man unter Anwendung der o-Amidophenyl-p-tolylaminsulfosäure und o-Amidophenyl-m-xylylaminsulfosäure erhält. Die letztgenannten Säuren werden in analoger Weise dargestellt wie die o-Amidodiphenylaminsulfosäure selbst. Die Farbstoffe, welche sich mit den vorerwähnten Säuren erhalten lassen, besitzen eine für viele Zwecke erwünschte gelbere Nüance als die im Hauptpatente beschriebenen Farbstoffe. (Vgl. Z. angew. 1896, 334.)

Akridinfarbstoffe aus Diamidobenzophenon und m-Diamine derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 89 660). 61 Th. Diamidobenzophenon werden mit 54 Th. salzsaurem m-Phenylendiamin bei 180° zusammengeschmolzen, wobei man dem Gemenge zum besseren Verflüssigen etwa $^1/_7$ seines Gewichtes an freier m-Phenylendiaminbase zusetzt. Man hält darauf unter fortwährendem Umrühren die Temperatur des Oelbades etwa 2 Stunden lang auf 180 bis 190° und steigert dieselbe dann während einiger Stunden auf 220 bis 230°. Die entstandene Schmelze bildet nach dem Erkalten eine spröde braune Masse, welche in etwa 1000 Th. heissen Wassers unter Zusatz von etwas Salzsäure gelöst wird. Aus der erkalteten und filtrirten Lösung scheidet sich der Farbstoff durch Zusatz von Chlorzink als braune, grünlich schimmernde Masse aus. Diese wird in überschüssiger verdünnter Salzsäure unter Erwärmen gelöst, die Lösung zur Trockne eingedampft und der zurückbleibende Farbstoff pulverisirt. — Das Diamidobenzophenon kann in diesem Beispiel durch die entsprechende Menge seiner Diacetylverbindung ersetzt werden; man erhält dann als Schmelzproduct die Acetylverbindung des Farbstoffes, deren Umwandlung in den Farbstoff selbst durch Kochen mit Säure erreicht wird. — Unterbricht man die wie oben angegeben gemachte Schmelze nach etwa halbstündiger Dauer, so gewinnt man aus derselben durch gleiche Aufarbeitung den gelben Farbstoff, der die Eigenschaften des Amidobenzoflavins besitzt und sich durch seine Beständigkeit als charakteristisch verschieden von den im Pat. 82 989 erwähnten Auraminen erweist. — Verwendet man anstatt m-Phenylendiamin das homologe m-Toluylendiamin, so gelangt man zu einem ähnlichen Farbstoff.

Farbstoffe aus Salicylmetaphosphorsäure und Phenolen von P. Schultze (D. R. P. Nr. 86 319). Zu 80 k auf 150° erhitzter Salicylmetaphosphorsäure fügt man 69 k Phenol oder 92 k Pyrogallol oder 80 k Resorcin oder 103 k α-Naphtol (d. h. auf 1 Mol. Salicylsäure 2 Mol. des Phenols) und schmilzt im Oel- oder Luftbade 8 bis 10 Stunden Anfangs bei 200°, dann zwischen 170 und 180°. Die Salicylmetaphosphorsäure kann auch durch ein Gemisch aus 50 k Salicylsäure und 30 k Phosphorpentoxyd ersetzt werden, wobei die Reihenfolge in der Zugabe der Stoffe gleichgültig ist. Die Farbstoffe entstehen auch bei kleineren oder grösseren Mengen des Phenols, ebenso wenn das Gewicht des Phosphorpentoxyds in gewissen Grenzen schwankt. Aenderungen der oben angegebenen Verhältnisse sind auf die Ausbeute von Einfluss. — Zur Reinigung und Isolirung der Salicyleïne, insbesondere

des Phenolsalicyleïns, destillirt man überschüssiges Phenol im Dampfstrom ab und kocht den Rückstand wiederholt mit Wasser aus. Man löst den Rückstand in Sodalösung und fällt den Farbstoff daraus mit einer sehr verdünnten Säure oder man reinigt den getrockneten Rückstand mit heissem Aether und engt seine alkoholische Lösung bis zur Krystallisation ein. Beim Pyrogallolsalicyleïn, welches auch aus Wasser in Blättchen krystallisirt, kocht man die Reactionsmasse mit Wasser aus, die dann schon als Handelswaare verwendbar ist, und verarbeitet die stark gefärbten rothen Kochwässer auf die Sulfosäure des Pyrogallolsalicyleïns. — Die Salicyleïne sind unlöslich oder schwer löslich in kaltem Wasser, alkoholfreiem Aether, Chloroform und Benzol, löslich dagegen in heissem Wasser, verdünnter Essigsäure, Schwefelsäure, Eisessig, Oxalsäure-, Carbonat- und Aetzalkalilösungen, in letzteren mit intensiver Farbe. Behandelt man die saure alkoholische Lösung mit Zinkpulver, so entsteht die entsprechende Leukobase. Mit Bleiessig, Bleiacetat, Baryumchlorid entstehen in wässeriger oder alkoholischer Lösung Niederschläge, von denen der des Pyrogallolsalicyleïns indigblau ist, während der Farbstoff selbst eine rothe Lösung mit violettem Schimmer gibt. Die Salicyleïne färben Wolle direct, Seide mit Metallbeizen (Oxalsäure, Tannin, Brechweinstein). Bei Anwendung von letzterem färbt Phenolsalicyleïn gelb, Resorcinsalicyleïn goldgelb, Pyrogallolsalicyleïn rothviolett, α-Naphtolsalicyleïn braun. Mit der Anzahl der Hydroxylgruppen nimmt die Löslichkeit in Wasser und Aether zu. (Vgl. Z. angew. 1896, 316.)

Phosphinähnliche Farbstoffe der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 85199). Es werden 27 Th. Tetramethyldiamidobenzhydrol in 25 Th. Salzsäure 20° B. und 130 Th. Wasser gelöst. Hierzu gibt man eine Lösung von 18 Th. zweifach salzsaurem m-Phenylendiamin in 50 Th. Wasser. Die Condensation ist nach 2- bis 3stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade beendigt. Die Flüssigkeit wird nun mit Wasser verdünnt, die überflüssige Salzsäure mit Soda abgestumpft und das Condensationsproduct mittels essigsauren Natrons gefällt, filtrirt, ausgewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet. In gleicher Weise verfährt man bei Anwendung von m-Toluylendiamin statt m-Phenylendiamin und von Tetraäthyldiamidobenzhydrol statt des methylirten Hydrols. — Die so erhaltenen Triphenylmethanbasen sind amorphe Pulver, die sich am Licht und an der Luft bläulich färben; sie schmelzen auf dem Wasserbad, sind leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol und nur schwierig in krystallisirte Form überzuführen. Sie besitzen den Charakter von Leukoverbindungen und liefern bei der Oxydation blauviolette Farbstoffe der Rosanilinreihe. — Zur Ueberführung der Triphenylmethanbasen in die phosphinähnlichen Farbstoffe werden 10 Th. des Condensationsproductes aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und m-Phenylendiamin mit 10 Th. desselben Productes, das zuvor durch Eindampfen mit der nöthigen Menge Salzsäure in salzsaures Salz verwandelt wurde, und mit 5 Th. zweifach salzsaurem m-Phenylendiamin unter Rühren

5 bis 6 Stunden auf 160 bis 170° erhitzt. Die Schmelze wird dann mit 100 Th. kochendem Wasser unter allmählichem Zusatz von 40 Th. Salzsäure 20° B. behandelt; dabei geht der phosphinähnliche Farbstoff in Lösung, während sich Nebenproducte ausscheiden. Aus der erkalteten und filtrirten Lösung fällt man die Farbstoffbase mit Soda aus, rührt dieselbe sodann zur Ueberführung in salzsaures Salz mit überschüssiger Salzsäure zusammen und bringt auf dem Wasserbad zur Trockne. — Die in diesem Beispiel angewendete Triphenylmethanbase kann durch die äquivalente Menge des Condensationsproductes aus Tetraäthyldiamidobenzhydrol und m-Diamin, das m-Phenylendiamin durch m-Toluylendiamin ersetzt werden. Ein Zusatz von Chlorzink zu der Schmelze beschleunigt die Reaction. — Anstatt von der reinen Triphenylmethanbase auszugehen, kann man zweckmässiger die Darstellung derselben mit ihrer Umwandlung in den phosphinähnlichen Farbstoff zu einer einzigen Operation vereinigen. — 27 Th. Tetramethyldiamidobenzhydrol, 18 Th. zweifach salzsaures m-Phenylendiamin und 6 Th. m-Phenylendiaminbase werden im Rührkessel zusammengeschmolzen und 1 bis 2 Stunden auf 100 bis 120° erhitzt. Hierbei bildet sich hauptsächlich Triphenylmethanbase. Nach weiterem 5- bis 6stündigem Erhitzen auf 160 bis 170° ist die Umwandlung der letzteren in den phosphinähnlichen Farbstoff beendet; die Schmelze wird mit 250 Th. kochendem Wasser unter allmählichem Zusatz von 100 Th. Salzsäure 20° B. behandelt und die Lösung nach dem Erkalten filtrirt und wie oben beschrieben weiter verarbeitet. — Das Tetramethyldiamidobenzhydrol kann in diesem Verfahren durch die äquivalente Menge Tetraäthyldiamidobenzhydrol, das m-Phenylendiamin durch m-Toluylendiamin ersetzt werden. Die erhaltenen Farbstoffe entsprechen den nach dem Pat. 82 989 aus Ketonen und m-Diaminen dargestellten. (Vgl. Z. angew. 1896, 175.)

Darstellung von echten Wollfarbstoffen. Nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 87 484) hat sich gezeigt, dass die aus dem Mono-o-nitrobenzidin mit β-Naphtol, Phenol oder Salicylsäure dargestellten unlöslichen bezw. sehr schwer löslichen Producte, die als solche für die Färberei ohne Bedeutung sind, durch nachträgliches Sulfiren in werthvolle rothe bis gelbe Farbstoffe übergeführt werden, die sich durch eine hervorragende Walk- und Lichtechtheit auszeichnen und diesbezüglich den echtesten Farbstoffen an die Seite zu stellen sind. So ist z. B. das aus Mono-o-nitrobenzidin und 2 Mol. β-Naphtol dargestellte und nachträglich sulfirte Product ein absolut walkechter rother Farbstoff, welcher in Bezug auf Echtheit sich vortheilhaft von den mit Naphtolsulfosäuren dargestellten Farbstoffen ausscheidet. Seine Walkechtheit ist gegenüber den Farbstoffen aus Mono-o-nitrobenzidin mit β-Naphtolsulfosäure (Schäffer), Croceïnsäure, β-Naphtoldisulfosäure G, β-Naphtoldisulfosäure R eine bedeutend günstigere. Wird Wolle, die mit den letzteren Farbstoffen gefärbt ist, mit weissem Garn verflochten und in Wasser gelegt, so wird das Garn bereits nach einigen Tagen angefärbt, während mit den neuen Producten gefärbte Wolle nicht blutet und das damit verflochtene Garn

tadellos weiss bleibt. Dieselben Unterschiede machen sich auch bei der Seifechtheit geltend, die Lichtechtheit ist bei dem neuen Product günstiger. In Bezug auf Nüance sind die mit den Naphtolsulfosäuren dargestellten Farbstoffe mit Ausnahme des R-Salz-Farbstoffes, der schmutzig violett ist, wesentlich gelber als das neue Product. Das als Ausgangsmaterial gewählte Mono-o-nitrobenzidin ist das Einwirkungsproduct von 1 Mol. Salpetersäure auf Benzidin in schwefelsaurer Lösung. — 20 k des aus Mono-o-nitrobenzidin mit 2 Mol. β-Naphtol dargestellten Farbstoffes werden in 200 k Monohydrat eingerührt und nach einiger Zeit etwa 1 bis 2 Stunden auf 50 bis 60° erwärmt, bis eine mit Wasser verdünnte Probe auf Zusatz von essigsaurem Natrium sich klar auflöst. Man giesst alsdann die Sulfirungsmasse in 20 hl Wasser, filtrirt die abgeschiedene schwer lösliche Sulfosäure und führt sie in bekannter Weise ins Natriumsalz über. Der Farbstoff wird heiss ausgesalzen. Er ist in warmem Wasser leicht löslich und färbt Wolle roth. — Werden nach dem Eintragen des Farbstoffes in Monohydrat 40 k Oleum von 30 Proc. Anhydridgehalt zugesetzt, und wird alsdann 4 Stunden auf 50 bis 60° erwärmt, so erhält man eine in Wasser leicht lösliche Sulfosäure. Auch das Natronsalz derselben ist leicht löslich. Dieser Farbstoff färbt Wolle blaustichiger roth als der niedriger sulfirte. — 20 k des gemischten Farbstoffes aus Mono-o-nitrobenzidin mit 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. β-Naphtol werden in 150 k Monohydrat eingerührt und nach erfolgter Lösung so lange auf 50 bis 60° erwärmt, bis eine herausgenommene und mit Wasser verdünnte Probe auf Zusatz von essigsaurem Natrium sich klar löst. Die Isolirung des Farbstoffes erfolgt wie oben. Der Farbstoff färbt Wolle gelbroth.

Zur Darstellung substantiver schwarzer Farbstoffe erhitzt man nach R. Vidal (D. R. P. Nr. 84 632) im geschlossenen Gefäss 10 k Benzochinon, 5 k Schwefel, 4 k Chlorammonium und 6 k Aetznatron 6 Stunden lang auf eine Temperatur zwischen 160 und 210°; dann lässt man erkalten und zerkleinert das Product, welches man in diesem Zustande zum Färben benutzen kann. Der so erhaltene Farbstoff ist in Carbonaten oder Schwefelalkalien löslich mit einer charakteristischen flaschengrünen Färbung; verdünnte Säuren geben einen braunrothen, an der Luft schwarz werdenden Niederschlag. — Der Farbstoff hat die Eigenschaft, ungebeizte Pflanzenfaser in schwarzgrünen Tönen zu färben, welche, mittels Eisenchlorid oder Kaliumbichromat fixirt, in schwarzblau übergehen. Diese Färbungen sind bemerkenswerth durch ihre Widerstandskraft gegenüber Seife und atmosphärischen Einflüssen.

Zur Darstellung schwefelhaltiger Farbstoffe lässt die Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis (D. R. P. Nr. 85 330) Schwefel in oder ohne Gegenwart von Alkalien auf aromatische p-Diamine oder o- oder p-Amidophenole einwirken. Man erhitzt in einem eisernen Gefäss 1 Th. p-Phenylendiamin, 0,5 Th. Schwefel und 1 Th. Aetznatronlauge von 50° B.

10 Stunden hindurch auf 180 bis 210°. Die bronzeschwarze Schmelze wird pulverisirt und kann in dieser Form direct zum Färben verwendet werden. — Man erhitzt unter denselben Bedingungen 1 Th. p-Amidophenol oder das Reductionsproduct der Nitrirung des Phenols (Gemisch von o- und p-Amidophenol), 0,5 Th. Schwefel und 1 Th. Aetznatronlauge von 40° B. 10 Stunden hindurch. Man erhält eine schwärzlich goldkäferfarbige Masse, die pulverisirt direct in den Handel gelangen kann.

Farbstoffe aus Dehydrothiobasen beschreibt L. Paul (Z. angew. 1896, 679).

Constitution der Farbbasen der Triphenylmethanreihe bespricht H. Weil (Ber. deutsch. 1896, 1541 u. 2677). — G. v. Georgievics (das. S. 2015) macht Bemerkungen dazu.

Parafuchsin bespricht M. Prud'homme (C. r. 121, 891).

Hydrolyse methylirter Farbstoffe. Nach A. Rosenstiehl (Bull. chim. 15, 977) sind methylirte Farbstoffe, wie Malachitgrün, Krystallviolett, Methylenblau, in wässeriger Lösung theilweise hydrolisirt.

Induline und Safranine. O. Fischer und E. Hepp (Ber. deutsch. 1896, 361 u. 2752) haben gefunden, dass Mauveïne, Indazine, Rosinduline, Naphtylroth und -blau, die Magdalarothfarbstoffe sowie die Safranine alle derselben Klasse von Parachinonfarbstoffen angehören. Alle diese Farbstoffe reagiren mehr oder weniger leicht mit Basen, wie Anilin, Toluidin, p-Phenylendiamin, indem, genau wie bei den einfachen p-Chinonen, Reste dieser Basen als Anilido-, Toluido-, $NH.C_6H_4NH_2$-Gruppen eintreten. Die auf diese Weise entstehenden Körper sind Induline. Induline und Safranine unterscheiden sich durch ihr Verhalten gegen conc. Schwefelsäure. So viel bisher bekannt, lösen sich die einfacheren Safranine, wie Aposafranin, Phenosafranin, Mauveïne, Indazine und Rosinduline alle grün in conc. Schwefelsäure, die Anilinderivate derselben aber violett bis blau. — O. Fischer (das. S. 1870) spricht sich für die Parachinform der Safranine aus, während R. Nietzki (Ber. deutsch. 1896, 1442 u. 2771) für die Aponiumformel eintritt.

Die Beziehungen der Induline zu den Safraninen bespricht F. Kehrmann (Lieb. Ann. 290, 247; Ber. deutsch. 1896, 2967).

Verhalten der Chinonimidfarbstoffe gegen nascirendes Brom. Nach W. Vaubel (J. prakt. 54, 289) nimmt Phenosafranin 4 Atom Brom auf, Indazin 1 Atom, aber langsam, Rosindulin 1 Atom glatt, desgl. Rosindon und Methylenblau. — Derselbe (das. S. 292) bespricht die Configuration der Chinonimidfarbstoffe.

Induline und Safranine; die Constitutionsformeln derselben bespricht L. Lefèvre (Mon. sc. 1896, 408).

Farbstoffe der Phenazinreihe. Nach G. P. Jaubert (Ber. deutsch. 1896, 414) sind die Safranine als einfache Induline zu betrachten. Der β-substituirte Stickstoff hat hier wohl hauptsächlich die Wirkung, das Molecül zu befestigen (wie die Schwefel- und Sauerstoff-

atome beim Methylen- oder Nilblau), und daher die sonst den Indaminen eigene Spaltbarkeit durch Säuren aufzuheben. (Vgl. auch C. r. 121, 947.)

Farbstoffe der Pyroningruppe. Nach J. Biehringer (J. prakt. 54, 217) haben die Pyronine der Triphenylmethanreihe mit den Phtaleïnen der Phenole und alkylirte Amidophenole den sauerstoffhaltigen Pyronring gemein. Der grüne Farbstoff des Bittermandelölgrüns geht durch Schliessung des Pyronrings in Roth über und zeigt nur eine starke gelbe Fluorescenz.

Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Dimethyl- und Diäthyl-m-aminophenol untersuchte F. v. Meyenburg (Ber. deutsch. 1896, 501); er findet u. a., dass der rothe pyroninartige Farbstoff, der aus Dimethylmetaaminophenol und Phosgen bei höherer Temperatur entsteht, ein Triphenylmethanderivat ist, welches sich vom Methylrosamin durch Eintritt einer Hydroxyl- und einer Dimethylaminogruppe ableitet.

3. **Naphtalin- und Anthracenfarbstoffe.** Grüne Beizenfarbstoffe. Nach Dahl & Cp. (D. R. P. Nr. 84 850) lassen sich dieselben Farbstoffe, welche nach dem Hauptpat. 82 740 (J. 1895, 656) aus o-Amidonaphtolsulfosäuren und o-Naphtochinonsulfosäure erhalten werden, auch darstellen, indem man an Stelle der Amidonaphtolsulfosäuren die entsprechenden o-Nitrosonaphtolsulfosäuren auf β-Naphtohydrochinonsulfosäure einwirken lässt und das Condensationsproduct in alkalischer Lösung kocht. Indem hierbei unter Reduction der Nitrosonaphtolsulfosäure zur Amidosäure das Hydrochinon zum Chinon oxydirt wird, geht im Weiteren derselbe Process vor sich, wie im Hauptpatent beschrieben. — 24,6 k Schäffer'sche Säure, in 2 hl Wasser gelöst, werden, wie üblich, in ihre Nitrosoverbindung übergeführt und, nachdem keine salpetrige Säure mehr nachweisbar, zu einer Lösung von 56 k Kaliumsalz der β-Naphtohydrochinonsulfosäure gegeben. Es bildet sich eine dunkelbraune Lösung, welche man sofort mit 40 k Soda alkalisch macht und zum Kochen erhitzt. Der Farbstoff scheidet sich ab und wird, wie im Hauptpatent angegeben, weiter aufgearbeitet. (Vgl. Z. angew. 1896, 89.)

Schwarze Baumwollfarbstoffe aus Dinitronaphtalin nach Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 84 989). Zur Darstellung des in Natriumcarbonat unlöslichen Farbstoffes B werden 50 k $\alpha_1\ \alpha_4$-Dinitronaphtalin mit 60 hl Wasser aufgekocht und mit 200 k krystallisirtem Schwefelnatrium ($Na_2S + 9\ aq$) versetzt. Man kocht nun etwa $^1/_2$ Stunde bez. so lange, bis alles Dinitronaphtalin in Lösung gegangen ist. Alsdann filtrirt man, setzt der erhaltenen violetten Lösung 500 k Salzsäure zu und kocht noch weitere 2 Stunden, filtrirt und wäscht aus. Das erhaltene Product ist der Hauptsache nach in Sodalösung unlöslich und kann zur weiteren Reinigung mit 50 hl einer 10proc. Sodalösung ausgekocht werden; man filtrirt von dem in Lösung gegangenen Farbstoff C, wäscht aus und verwendet das Product zweckmässig als Paste. — Zur Darstellung des in heisser Natriumcarbonat-

lösung löslichen Farbstoffes C werden 50 k Dinitronaphtalin mit 160 *l* Wasser angerührt und unter Abkühlen 165 k krystallisirtes Schwefelnatrium zugesetzt. Man rührt 5 Stunden bez. so lange, bis alles Dinitronaphtalin in Lösung gegangen ist, verdünnt mit 5 hl Wasser, filtrirt, säuert kalt mit 300 k Essigsäure an, filtrirt wiederum und wäscht aus. Das so erhaltene Product ist der Hauptsache nach in heisser Sodalösung löslich. Zur weiteren Reinigung kann es durch Erhitzen mit 50 hl einer 10proc. Sodalösung in Lösung gebracht, durch Filtriren vom ungelösten Farbstoff B getrennt und aus der alkalischen Lösung durch Essigsäure oder Salzsäure gefällt werden, worauf man filtrirt, auswäscht und den Farbstoff zweckmässig als Paste verwendet. — Die Erzeugung des Farbstoffes auf der Faser eignet sich weniger zum Färben als zum Drucken und mithin auch zum Klotzen der Faser; dieselbe wird mit der durch Gummi u. dgl. verdickten Mischung von Dinitronaphtalin und Schwefelalkali imprägnirt und getrocknet. Die Farbe wird durch schwaches Dämpfen entwickelt und späterhin durch eine Säurepassage fixirt.

350 g $\alpha_1\,\alpha_4$-Dinitronaphtalin (20proc. Paste),
240 g krystallisirtes Schwefelnatrium,
410 g Verdickung (Leiogomme, Gummi)
1000 g Druckfarbe

werden innig gemengt und auf Baumwollstoff aufgedruckt. Der bedruckte Stoff wird bei etwa 50° getrocknet, dann $^1/_4$ Stunde ohne Druck gedämpft, hierauf durch Salzsäure von 5° B. passirt, gewaschen und geseift. — Dieselbe Druckfarbe kann auch zum Klotzen Verwendung finden; der imprägnirte Stoff wird alsdann ebenfalls getrocknet, ohne Druck gedämpft, durch Säure passirt, gewaschen und geseift.

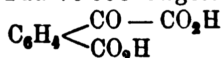
Nach ferneren Angaben (D. R. P. Nr. 88 847) hat sich ergeben, dass der in kalter Natronlauge unlösliche Farbstoff B beim längeren Digeriren mit verdünnter Natronlauge oder anderen stark alkalischen Lösungen, wie z. B. Natriumsulfid, bei etwa 100° in einen Farbstoff übergeführt wird, welcher leicht in Wasser löslich und durch die überraschende und wichtige Eigenschaft charakterisirt ist, ungebeizte Baumwolle bereits in der Kälte tief schwarz anzufärben. — Da die kalte alkalische Lösung des Farbstoffs C die gleiche Färbeeigenschaft besitzt, so ist eine Trennung von B und C nicht erforderlich, sondern es kann direct ein Gemisch dieser beiden Farbstoffe oder auch das aus einem Gemisch von $\alpha_1\,\alpha_4$- und $\alpha_1\,\alpha_3$-Dinitronaphtalin nach Anspruch 3 des Pat. 84 989 dargestellte, die Farbstoffe B und C in Mischung mit anderen Substanzen enthaltende Product im Verfahren gegenwärtiger Erfindung zur Verwendung kommen. — 200 k 40proc. Paste des nach Pat. 84 989 abgetrennten Farbstoffs B bez. der Gemische dieses Farbstoffs mit dem daselbst erwähnten Farbstoff C oder der Gemische des Farbstoffs B mit dem Farbstoff C und den Einwirkungsproducten aus $\alpha_1\,\alpha_3$-Dinitronaphtalin werden mit 98 k Natronlauge von 30° B. bei 93° C. eine Stunde lang digerirt. Die erhaltene blauviolette Lösung kann entweder direct zum Färben und Drucken Verwendung finden oder es kann der Farbstoff

durch Eindampfen in Pulverform gebracht werden. Der trockene Farbstoff bildet ein schwarzes metallglänzendes Pulver, welches sich im kalten Wasser leicht mit blauvioletter Farbe löst; Alkali bewirkt selbst im Ueberschuss keine Fällung, hingegen erzeugen Mineralsäuren einen schwarzen Niederschlag. In concentrirter Schwefelsäure ist das Pulver mit schmutzig grüner Farbe löslich. Die wässerige Lösung des Pulvers färbt die vegetabilische Faser in der Kälte direct tief schwarz. (Vgl. Z. angew. 1896, 673.)

Blauvioletter Farbstoff derselben Fabrik (D. R. P. Nr. 88 236). 10 k fein gemahlenes $\alpha_1 \alpha_4$-Dinitronaphtalin, 8 hl Wasser, 10 k Traubenzucker, 20 k Natriumbisulfit 38° B. und 20 k Natronlauge 30° B. werden so lange auf etwa 80° erwärmt, bis kein unverändertes Dinitronaphtalin mehr nachzuweisen ist. Dieser Punkt ist nach etwa 2 Stunden erreicht. Die Lösung, die eine prachtvolle blaue Farbe angenommen hat, wird nun mit 30 k Salzsäure von 20° B. versetzt und so lange gekocht, bis keine schweflige Säure mehr entwickelt wird. Nun wird der Farbstoff mit Kochsalz oder Chlorkalium ausgesalzen, filtrirt, gepresst und getrocknet. Er bildet ein violettschwarzes, metallglänzendes Pulver, welches in kaltem Wasser mit rein violetter Farbe löslich ist.

Rhodaminfarbstoffe erhält die Badische Anilin- und Sodafabrik (D.R.P. Nr. 87 174) entsprechend dem Hauptpat. 71 490 unter Verwendung von Phenolen. Ein Gemisch von 2 Th. Diäthylrhodamin (salzsaures Salz oder wasserfreie Base) mit 1 Th. Pyrogallol wird im Oelbade auf 110 bis 120° erhitzt. Dann wird 1 Th. Phosphoroxychlorid allmählich unter Rühren zugefügt. Hierbei tritt zunächst eine Verflüssigung der Anfangs zähen Schmelze ein, während reichlich Salzsäuregas entweicht. Je weiter aber die Reaction vorschreitet, um so zähflüssiger wird wieder die Schmelze. Man setzt das Erhitzen fort, bis Erstarrung eingetreten ist. Nach dem Erkalten wird die Schmelze gepulvert und das überschüssige Pyrogallol sowie die letzten Reste unveränderten Diäthylrhodamins mit Wasser bez. stark verdünnter Salzsäure ausgezogen. Der Farbstoff wird, seiner geringen Löslichkeit in Wasser wegen, zweckmässig in Teigform gebracht. Er färbt beispielsweise mit Zinn oder Thonerde gebeizte Baumwolle blaustichig roth, mit Chrom gebeizte Wolle etwas gelbstichiger. — Beim Ersatz des Diäthylrhodamins durch Tetraäthylrhodamin im vorstehenden Beispiel erhält man einen mit den genannten Beizen violettrothe Lacke gebenden Farbstoff.

Rhodamine mittels Phtalonsäure derselben Fabrik (D.R.P. Nr. 89 092). Die gemäss Pat. 79 693 dargestellte Phtalonsäure



$$C_6H_4<\begin{matrix}CO - CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$$

vermag sich bei mässigem Erwärmen mit alkylirten m-Amidophenolen zu wohlcharakterisirten farblosen bez. schwach gefärbten neuen Producten zu condensiren. Hierbei tritt je 1 Mol. Phtalonsäure mit je 3 Mol. des Alkylamidophenols zusammen. Bei höherem Erhitzen gehen diese Producte in Rhodamin über (vgl. Pat. 87 028). Ein weiterer derartiger

Uebergang findet statt, wenn man die genannten Condensationsproducte mit Oxydationsmitteln behandelt. Erwärmt man z. B. die essigsaure (oder schwefelsaure) Lösung des Condensationsproductes aus Phtalonsäure und Diäthyl-m-amidophenol mit Eisenchlorid einige Zeit auf dem Wasserbad, so ist eine tief roth gefärbte Lösung von Tetraäthylrhodamin entstanden, aus welcher letzteres leicht in reiner Form erhalten werden kann. Es tritt ein Zwischenproduct auf, welches durch die blaue Farbe der alkalischen Lösung charakterisirt ist, die beim Erhitzen in Roth übergeht. Zur vollständigen Umwandlung in den Endfarbstoff ist daher ein längeres Erwärmen des Oxydationsgemisches zweckmässig. — In ähnlicher Weise treten Dimethyl-m-amidophenol, Dimethyl-o-amido-p-kresol, Monoäthyl-m-amidophenol und andere alkylirte m-Amidophenole mit Phtalonsäure zu Condensationsproducten zusammen, welche durch Oxydation in entsprechende Rhodamine übergehen. — Als Oxydationsmittel sind ausser Eisenchlorid insbesondere Braunstein und Persulfate zu nennen, jedoch auch andere, z. B. Chromsäure, Natriumsuperoxyd u. dgl., verwendbar; bei einigen von diesen ist besondere Vorsicht geboten, da ein Ueberschuss schnell Zerstörung herbeiführt. — Zur Darstellung des Zwischenproductes aus Phtalonsäure und Diäthyl-m-amidophenol werden 194 Th. Phtalonsäure (1 Mol.) mit 495 Th. Diäthyl-m-amidophenol (3 Mol.) möglichst innig gemischt und alsdann in einem geräumigen, mit Rührwerk versehenen Kessel einige Stunden auf etwa 100° erhitzt. Die Condensation erfolgt unter geringer Gasentwickelung und verläuft glatt. Die Anfangs leicht flüssige Masse wird allmählich zäher und schliesslich fest. Beim Erkalten bildet sie ein sprödes Product, das zerrieben und mit Wasser ausgekocht wird, dem man zweckmässig etwas Natriumacetat zufügt. Das Condensationsproduct hinterbleibt im Rückstande. Getrocknet stellt es einen meist etwas roth gefärbten, an sich farblosen Körper vom Schmelzpunkt etwa 175° dar, der, wie im Pat. 87 028 beschrieben, durch Erhitzen auf höhere Temperaturen in Rhodamin überführbar ist. Die gleiche Condensation tritt auch bei Anwesenheit eines indifferenten Lösungsmittels ein. — Aehnliche Producte entstehen, wenn man im obigen Beispiel das Diäthyl-m-amidophenol durch die äquivalente Menge eines anderen alkylirten m-Amidophenols oder -kresols ersetzt. So bildet z. B. das aus Monoäthyl-m-amidophenol entstehende Condensationsproduct ein in Alkohol ziemlich leicht lösliches krystallinisches Pulver, welches dem obigen Condensationsproduct in seinen allgemeinen Eigenschaften gleicht. — Zur Oxydation der Zwischenproducte zu den Rhodaminen werden 50 Th. des Condensationsproductes aus Phtalonsäure und Diäthyl-m-amidophenol in 750 Th. verdünnter Essigsäure von 30 Proc. oder in 1000 Th. Wasser unter Zusatz von 64 g 25proc. Schwefelsäure oder 42 g Salzsäure von 1,15 spec. Gew. unter Erwärmen gelöst, in die Lösung langsam 21 Th. Kaliumsulfat eingetragen und die Mischung mehrere Stunden bez. so lange auf dem Wasserbad erhitzt, bis eine Probe derselben nach dem Uebersättigen mit verdünnter Natronlauge keine blaue Färbung mehr zeigt, die beim Erhitzen in Roth

übergeht. Alsdann lässt man abkühlen, salzt aus, filtrirt und reinigt erforderlichenfalls durch Umlösen aus angesäuertem Wasser oder nach einem der anderen für Rhodamin gebräuchlichen Verfahren. — In ähnlicher Weise vollzieht sich die Oxydation der aus Phtalonsäure und anderen alkylirten m-Amidophenolen dargestellten Condensationsproducte.

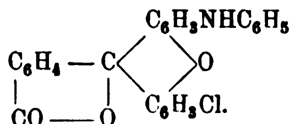
Farbstoffe aus der Gruppe des m-Amidophenolphtaleïns ders. Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 87028). Die durch Oxydation von Naphtalin mittels Kaliumpermanganat nach Pat. 79693 entstehende Phtalonsäure vermag sich ähnlich der Phtalsäure mit alkylirten m-Amidophenolen zu Rhodamin zu condensiren. Die Reaction erfolgt entweder beim directen Zusammenschmelzen der genannten Substanzen (etwa im Verhältniss von 1 Mol. Phtalonsäure zu 2 Mol. Alkyl-m-amidophenol), oder aber unter dem Einfluss der üblichen Condensationsmittel, wie Chlorzink, Schwefelsäure und dergleichen. Es zeigt sich, dass bei mässigem Erhitzen eines Gemisches von Phtalonsäure mit Dialkyl-m-amidophenol auf z. B. 110° farblose Zwischenproducte entstehen, welche von den gleichfalls farblosen Zwischenproducten der Rhodaminschmelze verschieden sind und vielleicht der leichten Reactionsfähigkeit des Ketonsauerstoffs der Phtalonsäure ihre Entstehung verdanken. — Ein Gemisch von 10 k Diäthyl-m-amidophenol und 12 k Phtalonsäure wird in einem mit Rührer versehenen emaillirten Kessel im Oelbade etwa 4 Stunden auf ungefähr 180° erhitzt, bis die Schmelze zum Schluss der Operation erstarrt. Die weitere Aufarbeitung geschieht durch Digeriren der fein gepulverten Schmelze mit Ammoniak, Extrahiren mit Benzol und Ausschütteln der Benzollösungen mit heisser verdünnter Salzsäure. Aus letzterer scheidet sich das Rhodamin beim Erkalten in bronzeglänzenden Kryställchen ab. — Unter beständigem Umrühren werden 20 k Diäthyl-m-amidophenol eingetragen in 40 k Schwefelsäure von 66° B. und nach erfolgter Lösung 12 k Phtalonsäure bei einer Temperatur unter 80° hinzugefügt. Das Gemisch wird dann 3 bis 4 Stunden auf 180 bis 190° erhitzt und nach dem Erkalten mit viel Wasser verdünnt. Aus der filtrirten Lösung wird der Farbstoff mit Kochsalz gefällt und durch Umlösen gereinigt. An Stelle des Diäthyl-m-amidophenols können auch äquivalente Mengen der anderen zur Darstellung von Rhodaminen dienenden m-Amidophenole, wie Dimethyl-m-amidophenol, sowie Monoäthyl-, Monomethyl- und Aethylbenzyl-m-amidophenol, Monophenyl- und Aethylphenyl-m-amidophenol, ferner Dimethyl- und Diäthyl-m-amidokresol in Anwendung kommen. (Vgl. Z. angew. 1896, 331.)

Sulfurirte Rhodamine der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 84773). Bei weiterer Bearbeitung des im Hauptpatent 48367 beschriebenen Verfahrens zur Darstellung von Farbstoffen durch Condensation von Fluoresceïnchlorid und substituirten Fluoresceïnchloriden mit fetten und aromatischen Aminen wurde gefunden, dass sich auch das aus dem Sulfofluoresceïn, welches durch Kuppelung der β-Sulfophtalsäure mit Resorcin entsteht, darzu-

stellende Sulfofluoresceïnchlorid sehr leicht mit fetten und aromatischen Aminen zu Farbstoffen vereinigen lässt. In Folge der in diesen Farbstoffen enthaltenen Sulfogruppe besitzen dieselben ausgesprochenen Säurecharakter, lösen sich in wässerigen Alkalicarbonaten und werden durch Säuren gefällt. Zu ihrer Darstellung wird das Sulfofluoresceïnchlorid entweder mit den freien Basen bezw. mit deren salzsauren Salzen unter gleichzeitigem Zusatz von alkalisch wirkenden Reagentien, wie Kalk etc., bei Gegenwart von Chlorzink, oder mit den salzsauren Salzen der Basen unter Zusatz von Chlorzink, oder endlich mit den salzsauren Salzen der Basen ohne weiteren Zusatz bei 180 bis 200° zusammengeschmolzen. Die erhaltene Schmelze wird darauf mit verdünnter Salzsäure ausgelaugt, die Farbstoffsulfosäure abfiltrirt, in Soda gelöst und das Natronsalz durch Kochsalz gefällt. — 10 Th. Sulfofluoresceïnchlorid werden mit 6 Th. salzsaurem Diäthylamin, 1,3 Th. Kalk und 4 Th. Chlorzink auf 180 bis 190° erhitzt. Die Masse färbt sich dunkelkirschroth und nimmt Metallglanz an. Nach beendeter Umsetzung laugt man die Schmelze mit verdünnter Salzsäure aus, löst die zurückbleibende Rhodaminsulfosäure in Soda und fällt aus der Lösung den Farbstoff mit Salz aus. Er bildet ein dunkelrothes Pulver, das sich leicht in Wasser auflöst. Säuren fällen die freie Sulfosäure aus. In heissem Wasser, namentlich bei Zusatz von viel Salzsäure, ist dieselbe schwer löslich. Dies Sulforhodamin färbt blaustichiger wie das gewöhnliche Tetrāthylphtalsäurerhodamin und mit starker Fluorescenz. — 10 Th. Sulfofluoresceïnchlorid werden mit 10 Th. salzsaurem Anilin auf 190 bis 200° erhitzt. Die Schmelze färbt sich rasch tiefviolett und zeigt starken Bronzeglanz. Sie wird mit Salzsäure ausgelaugt, die abfiltrirte Sulfosäure des Phenylrhodamins in Soda gelöst und das Natronsalz durch Kochsalz gefällt. Der Farbstoff färbt blauviolett. (Vgl. Z. angew. 1896, 88.)

Nach dem ferneren (6.) Zusatzpat. 85 885 lässt sich das Verfahren zur Darstellung von Rhodaminen aus Fluoresceïnchlorid oder dessen Derivaten in zwei Phasen zerlegen, wenn man auf 1 Mol. der betreffenden Chloride zunächst nur 1 Mol. eines Amins einwirken lässt. Bei geeigneter Wahl der Versuchsbedingungen wird dann in glatter Reaction ein Zwischenproduct erhalten, das noch 1 Atom Chlor enthält und das bei der weiteren Behandlung mit einem anderen Amin gemischte Rhodamine liefert, deren Eigenschaften zwischen denen der entsprechenden symmetrischen Rhodamine liegen. Von hervorragendem technischen Werth sind insbesondere die Sulfosäuren der mittels eines Molecüls eines aromatischen und eines Molecüls eines aliphatischen Amins dargestellten Farbstoffe. Dieselben sind ebenso feurig wie die von den Basen der Fettreihe sich ableitenden und ebenso echt wie die aromatisch substituirten (alphylirten) Rhodamine, vor denen sie noch den Vorzug grösserer Bügelechtheit besitzen. — Zur Darstellung der Zwischenproducte hat sich als zweckmässig erwiesen, die Amine in Form ihrer salzsauren oder schwefelsauren Salze anzuwenden. War die zuerst angewendete Base aromatischer Natur, so lässt sich das Zwischenproduct bereits vor der weiteren

Behandlung mit Aminen sulfiren. 36 k Fluoresceïnchlorid werden in einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. 40 k Phenol, gelöst und in die warme Lösung 15 k salzsaures Anilin eingetragen. Die Mischung färbt sich rasch roth und wird während 4 bis 5 Stunden im Sieden erhalten. Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser ausgekocht und der Rückstand mit verdünntem Alkohol gewaschen. Das zurückbleibende, fast farblose Krystallpulver löst sich schwer in Alkohol, leicht dagegen in warmem Benzol und wird aus den Lösungsmitteln in Form concentrisch gruppirter Nadeln erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 211°. Durch die Analyse erwies sich der Körper als ein Phenylamidochlorfluoran



In ähnlicher Weise reagiren die bisher zur Darstellung von Rhodaminen verwendeten Amine. Die so erhaltenen Zwischenproducte sind farblose, gut krystallisirte Körper, die sich im Gegensatz zum Fluoresceïnchlorid ziemlich leicht in Benzol lösen. In Alkohol lösen sie sich ziemlich schwer, leichter aber bei Zusatz von Natronlauge, und dann mit gelber bis rothgelber Farbe. Die Salze mit Mineralsäuren oder organischen Säuren sind weit schwächere und gelbstichigere Farbstoffe als die der betreffenden disubstituirten Körper. Die Schmelzpunkte der Zwischenproducte liegen sämmtlich unter dem des Fluoresceïnchlorids, und zwar für das Product aus

1 Mol.	Fluoresceïnchlorid	+	1 Mol.	Monoäthylamin	bei	186°,
"	"	+	"	o-Toluidin	"	192°,
"	"	+	"	p-Toluidin	"	194°,
"	"	+	"	p-Phenetidin	"	192°,
"	"	+	"	Mesidin	"	160°,
"	"	+	"	α-Naphtylamin	"	196°,
"	"	+	"	β-Naphtylamin	"	216°.

Die Lösung der Körper in conc. Schwefelsäure ist orange. Wird diese Lösung stehen gelassen oder kurze Zeit erhitzt, so bilden sich sehr leicht Sulfosäuren, die beim Eingiessen in Wasser sich abscheiden. Die Alkalisalze sind durchweg leicht löslich und sehr schwache Farbstoffe. — Zur Darstellung der Sulfosäure vom Diäthyl-o-tolylrhodamin werden 15 k o-Tolylamidochlorfluoran, 10 k salzsaures Diäthylamin, 6,5 k Chlorzink und 5 k Kalk gemischt und auf 190 bis 200° erhitzt. Es entsteht eine homogene, leicht flüssige Schmelze, welche sich tief dunkelroth färbt und Metallglanz annimmt. Nach etwa $^1/_2$stündigem Erhitzen wird die Schmelze zäher, die Wasserdampfentwickelung hört auf und die Reaction ist beendigt. Die gepulverte Masse wird mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Das so erhaltene Diäthyl-o-tolylrhodamin ist ein dunkelviolettrothes Pulver, das in Alkohol mit lebhaft bläulichrother Farbe leicht löslich ist. Durch Behandeln mit der 6- bis 8fachen Menge Schwefel-

säure von 66° B. geht es bei 30 bis 40° ziemlich rasch in eine Sulfosäure über, die durch Eingiessen des Sulfurirungsgemisches in Wasser sich abscheidet. Das Natronsalz wird aus der wässerigen Lösung durch Kochsalz gefällt. Der trockene Farbstoff ist ein bläulichrothes, in Wasser leicht lösliches Pulver, das Wolle in saurem Bade lebhaft roth anfärbt. Die sehr gleichmässigen Färbungen sind von guter Licht- und Seifenechtheit. — Der gleiche Farbstoff kann auch in folgender Weise dargestellt werden. 15 k o-Tolylamidochlorfluoran werden unter Umrühren in 60 k Schwefelsäure von 66° B. eingetragen und die Mischung so lange auf etwa 40° erhitzt, bis eine Probe in verdünnter Soda vollkommen löslich ist. Das Sulfurirungsgemisch wird dann in Eiswasser gegossen, die sich in rothen krystallinischen Flocken abscheidende Sulfosäure abfiltrirt, mit Kochsalz gewaschen und getrocknet. Das trockene Product wird mit 10 k salzsaurem Diäthylamin, 6,5 k Chlorzink und 5 k Kalk innig gemischt und etwa 2 Stunden auf 190 bis 200° erhitzt. Die gepulverte Reactionsmasse wird in 3 hl Wasser und 7 k Soda gelöst, die Lösung vom Kalk und Zinkcarbonat abfiltrirt und mit Kochsalz gefällt. — Zur Darstellung der Sulfosäure vom Phenyl-p-tolylrhodamin werden 15 k Phenylamidochlorfluoran, 10 k p-Toluidin, 6 k Chlorzink und 3 k Kalk innig gemischt und die Mischung verschmolzen. Das als dunkelbraunviolettes Pulver erhaltene Rhodamin wird durch Lösen in 8 *l* Schwefelsäure von 66° B. und kurzes Erwärmen dieser Lösung auf 40 bis 50° in die in Wasser schwer lösliche Sulfosäure übergeführt. Das aus der alkalischen Lösung mit Kochsalz gefällte Natronsalz ist trocken ein dunkelviolettes Pulver. Es färbt Wolle violett. (Vgl. Z. angew. 1896, 277.)

Rhodaminsäureester derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 85 805). Während die Condensationsproducte von Fluoresceïnchlorid oder Chlorfluoresceïnchlorid mit aromatischen Basen bei der Behandlung mit Halogenalkylen bei Gegenwart von Alkali Körper liefern, deren Sulfosäuren gelbstichiger färben wie die der Ausgangsproducte (vergl. Pat. 79 856), entstehen aus diesen Phtaleïnen bei der Einwirkung von Halogenalkylen ohne Alkalizusatz Producte, deren Sulfosäuren sich von denen der Ausgangsproducte durch ihre bedeutend blauere Nüance unterscheiden und vor denselben den technisch wichtigen Vorzug haben, dass ihre Färbungen in der Appretur einen viel geringeren Farbenumschlag erleiden, bedeutend „bügelechter“ sind. — Die zunächst unter Alkalizusatz alkylirten Condensationsproducte von Fluoresceïnchlorid mit aromatischen Basen sind einer weiteren Alkylirung durch Erhitzen mit Halogenalkylen ohne Alkalizusatz fähig; hierbei werden Producte erhalten, deren Sulfosäuren in der Nüance der Färbung nur unwesentlich von denen der Ausgangsmaterialien abweichen, in der „Bügelechtheit“ diesen jedoch bedeutend überlegen sind. — Schliesslich kann man statt Bromäthyl oder Chlormethyl auch Aethyl- oder Methylalkohol und Salzsäure zur Alkylirung der hier in Frage kommenden Körper verwenden. Es bedarf in diesem Falle einer stärkeren Erhitzung. — Die so erhaltenen

alkylirten Condensationsproducte von Fluoresceïnchlorid und aromatischen Basen sind gleich den Ausgangsproducten in Wasser unlösliche Körper, lösen sich jedoch zum Theil bedeutend schwieriger als diese in den üblichen Lösungsmitteln, wie Sprit, starker Essigsäure, Benzol, Essigäther. Weiter unterscheiden sie sich von den Ausgangsproducten darin, dass sie sich viel schwerer sulfuriren lassen und dass die Alkalisalze ihrer Sulfosäuren schwer in Wasser löslich sind. — 10 k des Condensationsproductes von Fluoresceïnchlorid und o-Toluidin werden mit 2,5 k Bromäthyl und 50 *l* Sprit 4 Stunden, am besten in einem mit Rührwerk versehenen Autoclaven, auf 120 bis 130° erhitzt. Nach dem Erkalten ist der grösste Theil des Reactionsproductes als Bromwasserstoffverbindung in derben, grünglänzenden Krystallen auskrystallisirt. Man destillirt den Sprit ab, wäscht den Rückstand mit Wasser, filtrirt und trocknet. — 10 k des Condensationsproductes von Fluoresceïnchlorid und o-Toluidin, 30 *l* Methylalkohol und 3 k concentrirte Salzsäure werden 6 Stunden auf 180 bis 200° erhitzt. Das nach dem Abdestilliren des Methylalkohols zurückbleibende methylirte Product wird mit Wasser ausgewaschen, filtrirt und getrocknet. — 10 k des Condensationsproductes von Fluoresceïnchlorid und o-Toluidin werden zunächst nach dem im Pat. 79 856 angegebenen Verfahren der Einwirkung von Bromäthyl bei Gegenwart von Alkali unterworfen und das erhaltene getrocknete Product mit 2,5 k Bromäthyl und 50 *l* Sprit 4 Stunden auf 120 bis 130° erhitzt. Der Sprit wird darauf abdestillirt und das rückständige Reactionsproduct ausgewaschen, abfiltrirt und getrocknet. Die Unlöslichkeit der so erhaltenen alkylirten Producte in Wasser erschwert ihre directe Verwendung als Farbstoffe. — Zur Ueberführung in die Sulfosäuren werden 10 k des nach dem ersten Beispiel erhaltenen Productes in 80 k 100proc. Schwefelsäure (Monohydrat) gelöst und bei 30 bis 40° so lange gerührt, bis sich eine Probe ohne Rückstand in Sodalösung löst. Man fällt nunmehr die gebildete Sulfosäure durch Eingiessen in kaltes Wasser, filtrirt dieselbe ab, wäscht aus und löst dann mit Soda. Aus der filtrirten Lösung fällt man durch Kochsalz das Natronsalz, presst es ab und trocknet. (Vgl. Z. angew. 1896, 277.)

Beizenfärbende Farbstoffe aus substituirten Fluoresceïnen derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 86 225). Die Ueberführung der substituirten Fluoresceïne in coeruleïnartige Farbstoffe gelingt mit rauchender Schwefelsäure schon bei niedriger Temperatur vollständig; secundäre Reactionen und Zersetzungen werden vermieden und man erhält kräftige, gegen Luft, Licht und Seife sehr beständige Farbstoffe in guter Ausbeute. 1 Th. Eosin (Tetrabromfluoresceïn) wird in 5 Th. Oleum von 20 Proc. SO_3-Gehalt eingerührt und so lange auf 125 bis 130° erhitzt, bis eine mit überschüssigem wässerigem Alkali und etwas Kochsalzlösung versetzte Probe ein nur noch ganz schwach rosa gefärbtes Filtrat gibt. Dieser Punkt ist nach etwa $^3/_4$ Stunde erreicht. Nach dem Abkühlen wird in Wasser gegossen, wodurch der Farbstoff in dunkeln, fast schwarzen Flocken gefällt wird. Er wird ab-

filtrirt, ausgewaschen und so als direct verwerthbarer Teig von fast schwarzer Farbe gewonnen; oder man löst ihn mit Soda, fällt aus dem Filtrat das Natronsalz mit Salz, presst ab und trocknet. Das Natronsalz bildet ein schwarzes, beim starken Reiben schwachen Bronzeglanz annehmendes Pulver. In Alkalien löst sich der Farbstoff mit blaugrüner Farbe, in concentrirter Schwefelsäure dunkelkirschroth, in Wasser ist er unlöslich, in Alkohol sehr schwer löslich. Er färbt chromgebeizte Wolle kräftig und lebhaft blaugrün. — Die Verbindungen erleiden eine weitere Veränderung, wenn sie nach dem Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure mit einer wenig Wasser enthaltenden Schwefelsäure auf 130 bis 150° noch weiter erhitzt werden. Das Product färbt grünstichiger und vor allem walkechter, wie vor dem Erhitzen mit wasserhaltiger Schwefelsäure und zeigt den Unterschied, dass die blaugrüne Farbe seiner Lösung in alkalischem Sprit am Licht beständig ist, während die des nur mit Oleum erhitzten Farbstoffes am Licht nach kurzer Zeit verschwindet. — 1 Th. des nach obigem Beispiel erhaltenen, getrockneten freien Farbstoffes wird mit 10 Th. gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure 2 bis 3 Stunden auf 150° erhitzt, alsdann durch Eingiessen in Wasser gefällt und der Farbstoff nach dem Auswaschen als Teig verwendet oder nach Ueberführung in Natronsalz (durch Lösen mit Soda), durch Salz gefällt, abgepresst und getrocknet. — Zweckmässig vereinigt man beide Operationen zu einer einzigen. 1 Th. Eosin wird zunächst mit 5 Th. Oleum von 20 Proc. SO_3-Gehalt etwa $^3/_4$ Stunde auf 125 bis 130° erhitzt, dann entweder durch Zusatz von etwas Wasser (Eis) oder von wasserhaltiger Schwefelsäure das überschüssige Anhydrid zerstört und noch 2 bis 3 Stunden auf 150° erhitzt. Bei diesem Nacherhitzen tritt deutlich Abspaltung von Halogen auf. Nach Eingiessen in Wasser erfolgt die Abscheidung des Farbstoffes, wie angegeben. — Gleich dem Tetrabromfluoresceïn eignen sich für dieses Verfahren auch die jodsubstituirten, die zweifach substituirten Fluoresceïne, sowie die entsprechenden Derivate der aus den Chlorphtalsäuren und Resorcin gewonnenen Chlorfluoresceïne. Die Darstellung der coeruleïnartigen Farbstoffe aus diesen Körpern erfolgt analog den für das Eosin gegebenen Beispielen. (Vgl. Z. angew. 1896, 277.)

Zur Darstellung neuer Phtaleïnfarbstoffe werden nach Angabe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 89 400) 10 k Dinitrofluoresceïn mit 10 k Wasser zum Teig angerührt und 7,5 k Ammoniak von 22 bis 24 Proc. hinzugegeben. Unter freiwilliger Erwärmung auf 45 bis 50° löst sich alles zu einer tiefbraunrothen Flüssigkeit. Nach kurzer Zeit verdickt sich die Masse unter Ausscheidung schimmernder Blättchen und erstarrt schliesslich zu einem beinahe festen Krystallbrei. Derselbe wird mit Kochsalzlösung angerührt und auf ein Saugfilter gebracht. Ein rothgelber Farbstoff geht ins Filtrat, das Hauptreactionsproduct bleibt als Ammoniaksalz in Form gelber glänzender Blättchen zurück. Es wird zur Reinigung von der Mutterlauge noch einmal in heissem Wasser aufgelöst und durch Kochsalz

wieder gefällt. Es löst sich leicht in Wasser mit reingelber Farbe (das Dinitrofluoresceïn rothgelb). Der Farbstoff färbt Wolle rein gelb. Die Färbungen zeigen betreffs des Egalisirungsvermögens und der Lichechtheit einen bedeutenden technischen Fortschritt gegenüber den bisher bekannten Fluoresceïnderivaten sauren Charakters. — 10 k Dinitrofluoresceïn werden mit 15 k Anilin auf 120° erhitzt. Unter Wasserabgabe vollzieht sich die Condensation und ist beendet, wenn eine Probe mit Natronlauge nicht mehr die violette Färbung des unveränderten Dinitrofluoresceïns zeigt. Das überschüssige Anilin wird durch Ausziehen mit wässeriger Salzsäure entfernt, der Rückstand mit Soda gelöst und der neue Farbstoff aus dem Filtrat durch Kochsalz gefällt. Man erhält so das Natronsalz als braungelbes, in Wasser mit gelbrother Farbe lösliches Pulver. Säuren fällen die Farbsäure in bräunlichgelben Flocken. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit rothgelber Farbe. Der Farbstoff färbt röthlichgelb. — 10 k Dichlordinitrofluoresceïn (Nitroproduct des aus Dichlorphtalsäure + Resorcin erhaltenen Fluoresceïns) werden mit 10 k Wasser angerührt und 7,5 k Ammoniak von 23 Proc. zugefügt. Die Masse erwärmt sich auf 40 bis 50°. Zeigt eine Probe mit Natron nicht mehr den Farbenumschlag von braunroth in blauviolett, so verdünnt man mit Wasser, fällt die Farbsäure durch Salzsäure aus, filtrirt ab, löst in Soda und dampft zur Trockne. Man erhält so den Farbstoff als braunrothes Pulver, welches sich leicht in Wasser mit lebhaft oranger Farbe, in conc. Schwefelsäure gelbroth löst; Säuren fällen die Farbsäure in gelbbraunen Flocken. Das Product färbt Wolle ziegelroth. — 10 k Disulfofluoresceïn werden mit 10 k Wasser und 5 k Ammoniak von 23 Proc. 4 Stunden auf 180° erhitzt bezw. so lange, bis das Product mit Natron nicht mehr den Farbenumschlag in Blau zeigt, wie das Ausgangsproduct. Man verdünnt mit Wasser, fällt die Farbsäure durch Salzsäure unter Zusatz von Kochsalz, filtrirt sie ab, löst in Soda und dampft zur Trockene. So erhält man den Farbstoff als hellgelbbraunes Pulver, leicht löslich in Wasser mit lebhaft gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Säuren fällen die Farbsäure, jedoch erst auf Zusatz von Kochsalz, in gelben Flocken, die sich in Wasser mit gelber Farbe lösen. Der Farbstoff färbt Wolle lebhaft und rein gelb. (Vgl. Z. angew. 1896, 738.)

Sulfosäuren von Alkylderivaten des Metaamidophenolphtaleïns derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 87 977). 5 k freies oder salzsaures symmetrisches Diäthyl-m-amidophenolphtaleïn werden in 30 k Oleum von 10 bis 30 Proc. Anhydridgehalt unter gutem Rühren langsam eingetragen, so dass die Temperatur 30° nicht übersteigt. Man lässt so lange rühren, bis alles glatt gelöst ist und eine in Wasser gegossene Probe beim Uebersättigen mit Alkali keine freie Diäthylrhodaminbase mehr abscheidet. Man fällt dann die gebildete Sulfosäure durch Eingiessen in Wasser, vervollständigt die Fällung durch Zusatz von Salz, filtrirt die Sulfosäure ab, löst in Soda und erhält durch Eindampfen oder durch Ausfällen mit Salz den Farbstoff in verwendbarer Form. Diese Diäthylrhodaminsulfosäure ist in Wasser schwer löslich, leichter

in Sprit mit lebhaft gelbrother Farbe und grüngelber Fluorescenz; in Benzol, Chloroform, Aether, Essigäther ist sie unlöslich. Aus der heissen wässerigen Lösung scheidet sie sich in kleinen rothen, metallisch glänzenden Kryställchen aus, durch Fällen mit Salz in lebhaft hell zinnoberroth gefärbten Flocken. Ihre Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser mit gelbrother Farbe und gelbgrüner Fluorescenz. Der Farbstoff zieht auf Wolle in saurem Bade vollständig aus und färbt in der Nüance des symmetrischen Diäthylrhodamins mit lebhafter Fluorescenz. — Ganz analog erhält man durch Behandeln des Triäthyl-m-amidophenolphtaleïns (Triäthylrhodamins) mit Oleum die entsprechende Sulfosäure des Triäthylrhodamins. Sie unterscheidet sich (entsprechend dem Unterschied der Ausgangsmaterialien) von der Diäthylrhodaminsulfosäure durch die blauere Nüance ihrer wässerigen und alkalischen Lösung und Ausfärbung und geringere Fluorescenz. (Vgl. Z. angew. 1896, 578.)

Zur Darstellung von Farbstoffen aus Phtalsäure-Rhodaminen und Hydrazinen erhitzen dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 85 242; Zusatz zu 80 153) Rhodaminbasen oder deren salzsaure Salze mit aromatischen Hydrazinen einige Zeit auf 140 bis 160°. So wurden folgende Condensationsproducte gewonnen: Teträthylphtalsäurerhodamin + Phenylhydrazin, Diäthylphtalsäurerhodamin + Phenylhydrazin, Teträthylphtalsäurerhodamin + p-Tolylhydrazin. — Es wird z. B. ein Gemisch von 10 Th. salzsaurem Teträthylrhodamin und 30 Th. Phenylhydrazin auf 150° erhitzt, bis eine Probe sich als rhodaminfrei erweist; die Schmelze wird sodann in verdünnter Salzsäure gelöst, die neue Verbindung durch Natriumacetat gefällt und durch Absaugen und Auswaschen weiter verarbeitet. Sie ist in Wasser unlöslich, löslich in heissem Alkohol, Aether und Benzol; aus Sprit umkrystallisirt, schmilzt sie bei 214°. — Ein Gemisch von 10 Th. salzsaurem Diäthylphtalsäurerhodamin und 30 Th. Phenylhydrazin wird $^1/_2$ Stunde lang auf 150° erhitzt; nachher wird in Eisessig gelöst und mit Wasser ausgefällt. Das entstandene Hydrazinderivat ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Wasser dagegen nicht löslich; es schmilzt bei 236°. — Durch Erhitzen eines Gemenges von 10 Th. Rhodaminchlorhydrat und 30 Th. p-Tolylhydrazin während 2 Stunden auf 140 bis 160° entsteht eine Schmelze, aus welcher durch Krystallisation vermittels Essigsäure das Reactionsproduct isolirt werden kann; es ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich, unlöslich in Wasser, und schmilzt bei 150°. — Die Verbindungen zeigen Säuren gegenüber gleiches Verhalten. Mit verdünnten Säuren entstehen blaurothe Lösungen, welche auf Zusatz von mehr Säure farblos werden. In Eisessig lösen sie sich mit intensiv rother Farbe auf und können durch Ausfällen mit Wasser unverändert zurückerhalten werden. (Vgl. Z. angew. 1896, 175.)

Nach dem ferneren Zusatzpat. 88 675 lassen sich auch die nitrirten primären aromatischen Basen mit Rhodaminen condensiren. Man erhitzt entweder die Rhodaminbase mit dem Amin direct ohne weitere Condensationsmittel, oder benutzt Condensationsmittel, wie Phosphoroxychlorid.

In letzterem Falle kann man statt freier Rhodaminbase auch deren salzsaure Salze anwenden. So wurden dargestellt die Condensationsproducte aus Teträthylphtalsäurerhodamin mit o-, m- und p-Nitranilin. — 7 Th. p- (o-, m-) Nitranilin und 24 Th. salzsaures Teträthylrhodamin bezw. 23 Th. Rhodaminbase werden in der 4- bis 5fachen Menge Chloroform gelöst und langsam, so dass die Temperatur zwischen 50 und 60° bleibt, 7,5 Th. Phosphoroxychlorid zugegeben. Man erwärmt noch etwa $^1/_2$ Stunde auf 50 bis 60°, destillirt das Chloroform ab, löst in nicht zu verdünnter Salzsäure und fällt das Rhodaminnitranilid, nach vorheriger Neutralisation der Hauptmenge der überschüssigen Salzsäure mit Natron, durch essigsaures Natron aus. Durch Ausziehen mit Sprit entfernt man etwa noch anhaftendes Rhodamin und erhält durch Krystallisiren aus Benzol und Sprit das Product in schönen gelbrothen Nadeln. (Vgl. Z. angew. 1896, 633.)

Zur Darstellung von Purpurinsulfosäure werden nach Angabe derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 84774) 50 Th. Alizarin mit 200 bis 300 Th. Oleum von 10 bis 20 Proc. Anhydridgehalt bei 120 bis 150° bis zur Wasserlöslichkeit sulfurirt. Nach Verdünnung mit etwas 66grädiger Schwefelsäure gibt man unter guter Kühlung 1 bis $1^1/_2$ Mol. Salpetersäure, entweder in Form von Nitrirsäure oder in Form eines salpetersauren Salzes, langsam zur Sulfurirungsmasse und trägt Sorge, dass die Temperatur nicht viel über 10° steigt. Nach dem Eintragen der Salpetersäure lässt man die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur und unter gutem Durchrühren in ungefähr $^1/_2$ bis 1 Tag sich vollziehen und erwärmt event. zum Schluss kurze Zeit auf dem Wasserbade. Zur Isolirung der Purpurinsulfosäure kann aus der mit Wasser verdünnten und aufgekochten Reactionsflüssigkeit die Sulfosäure durch Aussalzen mit Kochsalz oder besser mit Chlorkalium als schwerlösliches Kalisalz abgeschieden werden. — Das Kalisalz der Purpurinsulfosäure bildet kleine rothe Krystalle, die in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter und mit gelbrother Farbe löslich sind. In verdünntem Alkali ist das Product mit rein rother Farbe löslich und unterscheidet sich hierin wesentlich von der Alizarinsulfosäure, die sich in Alkali mit blaurother Farbe löst. Ein Ueberschuss von Alkali fällt die Purpurinsulfosäure sehr leicht als schwerlösliches Alkalisalz. Durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure oder verdünnten Mineralsäuren unter Druck spaltet die Purpurinsulfosäure leicht die Sulfogruppe ab und liefert reines Purpurin. Auf Thonerdebeize färbt sie ein feuriges Roth, das viel blaustichiger ist als die mit Alizarinsulfosäure erzielte Ausfärbung.

Nach dem Zusatzpat. 86151 lassen sich unter denselben Bedingungen auch die Flavopurpurin- und Anthrapurpurinsulfosäure in neue Farbstoffe verwandeln, die sich in ihren coloristischen Eigenschaften wesentlich von den Ausgangsproducten unterscheiden. Zur Darstellung des Farbstoffes aus Flavopurpurinsulfosäure sulfurirt man 50 Th. Flavopurpurin mit 200 bis 300 Th. rauchender Schwefelsäure von 10 bis 20 Proc. Anhydridgehalt bei 120 bis 150° bis zur Wasserlöslichkeit und

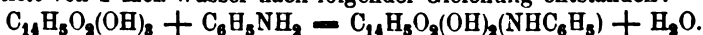
gibt, ohne die gebildete Flavopurpurinsulfosäure zu isoliren, direct zur Sulfurirungsmasse, nach eventueller Verdünnung mit etwas 66grädiger Schwefelsäure, 1 bis $1^1/_2$ Mol. Salpetersäure, entweder in Form von Nitrirsäure oder in Form von Salpeter, langsam zu und trägt Sorge, dass die Temperatur nicht viel über 10° steigt. Nach dem Eintragen der Salpetersäure lässt man die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur und unter gutem Durchrühren in ungefähr $^1/_2$ bis 1 Tag sich vollziehen und erwärmt nöthigenfalls zum Schlusse kurze Zeit auf dem Wasserbade. Die Isolirung der Sulfosäure erfolgt nach den Angaben des obigen Hauptpat. Die neue Sulfosäure löst sich in Wasser mit rother Farbe, während die wässerige Lösung der Flavopurpurinsulfosäure gelb gefärbt ist. In verdünnten Alkalien löst sich das Product mit gelbrother Farbe. Die Sulfosäure färbt Wolle im sauren Bade orange, auf Thonerdebeize blaustichig roth. Die saure Färbung lässt sich durch nachträgliches Chromiren mit Fluorchrom in ein rothstichiges Violett überführen. — Unter denselben Bedingungen wie die Flavopurpurinsulfosäure lässt sich auch die Anthrapurpurinsulfosäure in eine in ihren Eigenschaften von ihr ganz verschiedene Sulfosäure überführen. Die Darstellung derselben erfolgt genau nach dem bei der Flavopurpurinsulfosäure gegebenen Beispiele. Die neue Sulfosäure löst sich zum Unterschiede vom Ausgangsproduct in Wasser mit rother, in verdünntem Alkali mit gelbstichig rother Farbe. Ueberschuss von Alkali fällt ein schwerlösliches Alkalisalz. In saurem Bade färbt sie Wolle rothbraun. Die saure Färbung lässt sich nachträglich mit Metallbeizen entwickeln. So erhält man mit Thonerdebeize ein Bordeaux und mit Chrombeize ein rothes Blau. (Vgl. Z. angew. 1896, 277.)

Oxyanthrachinone und Sulfosäuren derselben. Nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 87 620) geben die beiden Oxy-o-toluylsäuren (OH : CH_3 : COOH = 1 : 2 : 3 bez. 1 : 4 : 5) bei der Condensation entweder unter einander oder mit anderen Derivaten der m-Oxybenzoësäure stets nur einheitliche Methyloxyanthrachinone. Als Condensationsmittel können Chlorzink, Schwefelsäure u. s. w. verwendet werden, doch ist deren Gegenwart nicht unbedingt erforderlich. Wird mit Schwefelsäure condensirt, so bilden sich beim längeren Erhitzen leicht Sulfosäuren der betreffenden Oxyanthrachinone. — 10 k m-Oxy-o-toluylsäure (OH : CH_3 : COOH = 1 : 2 : 3) werden mit 5 k Chlorzink im Oelbade zusammengeschmolzen und so lange erhitzt, bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen. Die Schmelze wird dann mit verdünnter Natronlauge aufgenommen und mit Säuren das Dimethyldioxyanthrachinon ausgefällt. Dasselbe bildet in Wasser unlösliche, schwach gelb gefärbte Nadeln. — 15,2 k m-Oxy-o-toluylsäure (OH : CH_3 : COOH = 1 : 4 : 5) und 19,1 k Gallussäure werden mit 160 k concentrirter Schwefelsäure 2 bis 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die Reaction ist zu Ende, sobald die Schmelze eine tiefrothe Färbung angenommen hat. Die Schmelze wird dann nach dem Erkalten in Eiswasser gegossen, worauf sich das Condensationsproduct als ein dunkler, in Wasser unlöslicher

Niederschlag abscheidet. Dieses Oxyanthrachinonderivat färbt gebeizte Stoffe braun an.

Einführung von Aminresten in Oxyanthrachinone gelingt nach Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 86150) leicht durch Erhitzen mit primären aromatischen Aminen unter Zusatz von Borsäure, Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Fluorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Benzoësäure, Chlorzink u. s. w. Statt der freien Säure kann man auch ihre Salze mit den entsprechenden Aminen verwenden. Unter Anwendung dieser Stoffe geht die Reaction meist in leichter und glatter Weise von Statten und tritt bei einzelnen Combinationen schon bei Wasserbadtemperatur ein, während man bei anderen etwas höher, auf 130 bis 200° erhitzen muss. Von Oxyanthrachinonen wurden bisher mit Erfolg folgende verwendet: Chinizarin, Purpurin, Oxyanthrapurpurin, Oxyflavopurpurin, Anthrachryson, Alizarinbordeaux, Alizarinpentacyanin, Alizarinhexacyanin, Hexaoxyanthrachinon. Auch Substitutionsproducte derselben, wie Nitro- und Amidopurpurin, β-Nitroalizarinbordeaux u. s. w., lassen sich mit gleichem Erfolg anwenden. Unter den zur Verwendung gelangenden Aminen seien folgende hervorgehoben: Anilin, o- und p-Toluidin, Xylidin, Cumidin, Anisidine, Kresidine, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, m- und p-Phenylen- bez. -Toluylendiamin, Benzidin, Tolidin, Diamidodiphenoläther, p-Diamidodiphenylmethan. — Die neuen Farbstoffe werden im Allgemeinen einfach so dargestellt, dass das Oxyanthrachinon (z. B. 1 Th.) mit der erforderlichen Menge einer der oben erwähnten Hilfssubstanzen (1 bis 5 Th.) und dem Amin (z. B. 10 Th.) auf die zur Reaction erforderliche Temperatur so lange erhitzt wird, bis in einer entnommenen Probe kein unverändertes Oxyanthrachinon mehr nachweisbar ist, oder bis man an anderen, weiter unten angegebenen Reactionen den Endpunkt des Processes erkennt. Im Allgemeinen entsteht kein einheitliches Reactionsproduct. Aus dem Rohproduct können durch fractionirte Krystallisation oder in einzelnen Fällen durch Behandeln mit alkalischen Lösungsmitteln (Aetznatron, kohlensaures Natron) verschiedene Körper isolirt werden, welche in verschiedenem Grade substituirte Derivate des betreffenden Oxyanthrachinons darstellen. — Für die praktische Verwendung der Farbstoffe ist jedoch eine derartige Trennung im Allgemeinen nicht nothwendig. Zudem gelingt es sehr leicht, durch passende Wahl der Versuchsbedingungen, speciell durch Anwendung der geeigneten Condensationsmittel oder der Temperatur oder der Reactionsdauer die Reaction so zu leiten, dass fast ausschliesslich nur das eine oder das andere Substitutionsproduct entsteht. So erhält man z. B. beim Erhitzen von Purpurin mit Anilin unter Zusatz von salzsaurem Anilin hauptsächlich ein Monosubstitutionsproduct, während unter sonst gleichen Umständen, aber bei Ersatz des salzsauren Anilins durch Borsäure sich vorwiegend ein Disubstitutionsproduct bildet. Die so erhaltenen Producte sind zum Theil direct als Farbkörper verwendbar, zum Theil erhält man aus ihnen durch Einführung von Sulfo- oder Nitrogruppen Farbstoffe von

hervorragender technischer Wichtigkeit. — 10 k trockenes, gepulvertes Purpurin, 50 k salzsaures Anilin und 50 k Anilin werden unter Umrühren auf 150° erhitzt, bis in einer entnommenen Probe kein unverändertes Purpurin mehr nachweisbar ist (nach etwa $1^1/_2$ bis 2 Stunden). Hierbei geht die anfänglich braungelbe Farbe der Schmelze in Bläulichroth über und ein Theil des Reactionsproductes scheidet sich schon während der Operation, in reichlicher Menge beim Erkalten der Schmelze, in Form von messingglänzenden Krystallen ab. Das überschüssige Anilin wird durch Abtreiben mit Wasserdampf oder durch Ausziehen mit verdünnten Säuren entfernt und das zurückbleibende, in Wasser unlösliche Reactionsproduct getrocknet. Letzteres krystallisirt aus heissem Anilin in langen, metallisch glänzenden Nadeln, welche bei 255 bis 256° schmelzen, in kaltem Anilin schwer, in heissem leicht mit bläulichrother Farbe löslich sind. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist violettroth und wird bei längerem Stehen, wobei Sulfirung eintritt, fuchsinroth, auf Zusatz von Borsäure blaugrün gefärbt. Die Zusammensetzung des Körpers entspricht der Formel $C_{14}H_7O_4(NHC_6H_5)$. Er ist also durch Vereinigung von 1 Mol. Purpurin und 1 Mol. Anilin unter Austritt von 1 Mol. Wasser nach folgender Gleichung entstanden:



$$C_{14}H_5O_2(OH)_3 + C_6H_5NH_2 = C_{14}H_5O_2(OH)_2(NHC_6H_5) + H_2O.$$

Die Sulfosäuren dieses Farbstoffs färben ungebeizte Wolle in saurem Bade schön blauroth, chromirte Wolle dunkelviolett an. — In den bei der Krystallisation erhaltenen Anilin-Mutterlaugen finden sich kleine Mengen des Disubstitutionsproductes. — Zum gleichen Resultate gelangt man, wenn man in obigem Beispiel das salzsaure Anilin durch bromwasserstoffsaures oder fluorwasserstoffsaures Anilin oder durch Essigsäure, Benzoësäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Chlorzink ersetzt. — 10 k Purpurin, 10 k krystallisirte oder bei 100° getrocknete Borsäure, 100 k Anilin werden auf 130° erhitzt, bis die Schmelze eine blauviolette Farbe angenommen hat, welche sich bei längerem Erhitzen nicht weiter ändert. Auch hier scheidet sich ein grosser Theil des Reactionsproductes schon während der Operation in Krystallen aus. Durch Umkrystallisiren aus Anilin erhält man dasselbe rein. Es löst sich in heissem Anilin mit blauvioletter Farbe. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist grünblau; bei längerem Stehen geht, indem Sulfirung stattfindet, die Farbe in Violett über. Ein Zusatz von Borsäure erzeugt keinen nennenswerthen Farbenumschlag. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{14}H_5O_2(OH)(NHC_6H_5)_2$. Es sind also hier zwei Hydroxyle des Purpurins durch den Anilinrest ersetzt worden. Die Sulfosäure dieses Productes färbt chromirte Wolle in graublauen bis blauschwarzen Nüancen an. — Ganz ähnliche Verbindungen erhält man, wenn man in obigen zwei Beispielen das Anilin durch o- oder p-Toluidin, die Xylidine, Cumidine, Anisidine und Phenetidine ersetzt. Die Derivate des p-Toluidins zeichnen sich durch ganz besondere Krystallisationsfähigkeit aus, das Monosubstitutionsproduct schmilzt bei 220°, das Disubstitutionsproduct fängt bei 235° an zu erweichen. — 10 k Chinizarin,

10 k krystallisirte Borsäure und 150 k p-Toluidin werden auf 130 bis 140° so lange erhitzt, bis eine Probe der Schmelze sich in Anilin mit grüner Farbe löst. Das auf bekannte Weise isolirte Reactionsproduct krystallisirt aus Eisessig in dunkelvioletten, indigoähnlichen Nadeln, welche bis etwa 200° schmelzen, sich in Anilin mit grüner, in concentrirter Schwefelsäure mit violettblauer Farbe lösen. Die Sulfosäure desselben färbt sowohl ungebeizte als auch chromirte Wolle schön grün. — In den Krystallisationsmutterlaugen finden sich kleine Mengen eines Monosubstitutionsproductes, welches unter geeigneten Bedingungen, wie beim Purpurin angegeben, auch als Hauptproduct der Reaction erhalten werden kann. — Ganz ähnliche Farbstoffe erhält man aus Chinizarin und Anilin, Benzidin u. s. w. — 10 k Alizarinbordeaux, 10 k bei 100° getrocknete Borsäure und 200 k α-Naphtylamin werden etwa 5 Stunden lang auf 150° erhitzt. Die Schmelze wird durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure von Naphtylamin befreit. Das erhaltene Product bildet ein blauschwarzes Pulver, welches sich in concentrirter Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe löst. Durch wiederholtes Krystallisiren aus Anilin lässt sich ein Farbstoff isoliren, der sich in Anilin mit rein grüner Farbe löst. — In gleicher Weise reagiren die übrigen Oxyanthrachinone mit den erwähnten Basen oder deren Substitutionsproducten. (Vgl. Z. angew. 1896, 276.)

Nach dem Zusatzpat. 86 539 verwendet man die Condensationsproducte von 1 Mol. eines Di-, Tri- oder Polyoxyanthrachinons und 1 Mol. eines primären aromatischen Mono- oder Diamins und erhitzt diese monosubstituirten Condensationsproducte mit beliebigen primären aromatischen Mono- oder Diaminen unter Zusatz von sauren oder neutralen Condensationsmitteln. 10 k des anilinmonosubstituirten Purpurins, 100 k β-Naphtylamin und 10 k krystallisirte Borsäure werden auf 150° so lange erhitzt, bis die Farbe der Schmelze sich nicht mehr verändert. Die erkaltete Schmelze wird gepulvert und zur Entfernung des überschüssigen β-Naphtylamins sowie der Borsäure mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Durch Umkrystallisiren des Rohproductes aus Pyridin erhält man den reinen Körper in dunkelbraunen, stark glänzenden Blättern. — 10 k des Condensationsproductes von 1 Mol. Purpurin mit 1 Mol. β-Naphtylamin, 100 k Anilin und 10 k Borsäure werden auf 150° so lange erhitzt, bis die Farbe der Schmelze nicht mehr blauer wird. Das überschüssige Anilin und die Borsäure werden in bekannter Weise entfernt und das Reactionsproduct aus Pyridin umkrystallisirt. Man erhält so den reinen Körper in Form von metallglänzenden Krystallen. — 10 k Chinizarinsulfosäure, 100 k p-Toluidin und 10 k Borsäure werden auf 130° erhitzt, bis die Farbe der Schmelze nicht mehr grüner wird. Hierauf wird das überschüssige p-Toluidin mit Wasserdampf abgetrieben und die zurückbleibende Farbstoffsulfosäure aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt. Die so erhaltene Sulfosäure ist in reinem Wasser mit grüner Farbe leicht, in verdünnten Säuren schwer löslich. Sie färbt ungebeizte oder chromirte Wolle grün an. In ähnlicher Weise werden die

analogen Producte aus anderen Oxyanthrachinonsulfosäuren oder anderen primären aromatischen Aminen dargestellt.

Nach dem ferneren Zusatzpat. 89 090 werden 10 k p-Dinitroanthrarufin (welches durch Nitriren von Anthrarufin entsteht und durch seine Schwerlöslichkeit von mitentstehenden Isomeren getrennt werden kann) mit 150 bis 200 k p-Toluidin unter Umrühren auf 150 bis 160° erhitzt. Unter lebhafter Reaction färbt sich die Schmelze sehr rasch tief blau. Wenn sich die Farbe nicht mehr weiter nach Blau hin ändert, lässt man auf 40° erkalten und giesst die Schmelze in 150 k mit Wasser verdünnte Salzsäure. Das Condensationsproduct scheidet sich hierbei als intensiv blauer Niederschlag ab, welcher äusserlich die grösste Aehnlichkeit mit Indigo zeigt. Er ist unlöslich in Alkalien, leicht löslich in Chloroform, Anilin, Pyridin, schwerer löslich in Alkohol und Eisessig mit tiefblauer Farbe. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man violettblaue Krystalle mit kupferigem Oberflächenschimmer. Dieselben lösen sich in indifferenten Lösungsmitteln mit rein blauer, in concentrirter Schwefelsäure mit rein grüner Farbe, welche auf Zusatz von Borsäure nach Blau umschlägt. Die blaue alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Natronlauge grün. Der Schmelzpunkt liegt bei 200 bis 205°, höher erhitzt verwandelt sich die Substanz in einen violetten Dampf. — Ganz ähnliche Farbstoffe erhält man, wenn das oben angewendete p-Toluidin durch Anilin, o-Toluidin, die Xylidine, α- und β-Naphtylamin, Diamine, wie p-Phenylendiamin, Benzidin u. dergl., ersetzt wird. (Vgl. Z. angew. 1896, 635.)

Leukooxyanthrachinone derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 89 027). Wenn die Reduction von Purpurin in ganz schwach alkalischer, neutraler oder saurer Lösung bewerkstelligt wird, entsteht nicht Xanthopurpurin, sondern in glatter Weise Chinizarin. Gleichzeitig werden auch die Ketongruppen des Anthrachinonkernes theilweise reducirt unter Bildung von Reductionsproducten (Leukoderivaten) des Chinizarins, welche sich durch Oxydation leicht in letzteres überführen lassen. Die Reduction in saurer Lösung kann z. B. in Eisessig oder in concentrirter Schwefelsäure ausgeführt werden. Als Reductionsmittel verwendet man zweckmässig Zinkstaub, doch können auch andere Substanzen, wie z. B. Zinn, Aluminium, Aluminiumamalgam, Zinnchlorür u. s. w., angewendet werden. Sehr glatt verläuft die Reduction des Purpurins in Eisessiglösung durch Zinkstaub. Hierbei entstehen nach einander zwei verschiedene Leukoderivate des Chinizarins, welche als Leukochinizarin I und Leukochinizarin II bezeichnet werden sollen. Dieselben lassen sich dadurch leicht von einander unterscheiden, dass Leukochinizarin I durch Oxydation bedeutend leichter in Chinizarin übergeht als das andere, was besonders anschaulich wird, wenn man als Oxydationsmittel einfach concentrirte Schwefelsäure anwendet. Durch letztere wird Leukochinizarin I schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei 70 bis 90° in wenigen Augenblicken in Chinizarin übergeführt, während Leukochinizarin II erst bei höherer Temperatur, etwa 120 bis

130°, zu Chinizarin oxydirt wird. Dieses Verhalten gestattet auch in ausgezeichneter Weise, den Verlauf der Reduction von Purpurin zu Leukochinizarin I und die weitere Reduction des letzteren zu Leukochinizarin II zu verfolgen. — 50 k trockenes, fein gepulvertes Purpurin werden in etwa 250 bis 400 k Eisessig suspendirt, die Mischung auf 70 bis 80° erwärmt und nun unter kräftigem Umrühren etwa 25 k Zinkstaub portionenweise eingetragen. Die Reduction geht unter Wärmeentwickelung rasch von Statten und ist beendet, wenn das Purpurin mit der dem Reductionsproduct eigenen gelben Farbe in Lösung gegangen ist. Man filtrirt hierauf von unverändertem Zinkstaub ab und scheidet aus dem Filtrat das Reductionsproduct durch Zusatz von Wasser ab. Durch Umkrystallisiren aus Aceton erhält man das Leukochinizarin I rein in Form von goldgelben, glänzenden Blättchen, welche in heissem Aceton, Alkohol, Eisessig mit gelber Farbe und bläulicher Fluorescenz leicht löslich sind. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelb und geht, wie schon erwähnt, beim Stehen langsam, beim Erwärmen sehr rasch unter Entwickelung von schwefliger Säure in Chinizarin über. Die Lösung in Natronlauge ist gelb und wird bei Luftzutritt bald violett, indem Oxydation zu Chinizarin stattfindet. — Wenn man in obigem Beispiel die Menge des Zinkstaubes auf 50 k erhöht und die Reduction so lange fortführt, bis eine isolirte Probe des Reductionsproductes beim kurzen Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf 80 bis 90° kein Chinizarin mehr liefert, sondern unverändert bleibt, so erhält man das Leukochinizarin II, welches auf die vorhin beschriebene Weise isolirt wird. Dasselbe krystallisirt aus Aceton, Ligroïn u. s. w. in langen, rothgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 150°. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 130° oder höher geht es in Chinizarin über. Die gelbe Lösung in Natronlauge geht durch Einwirkung des Luftsauerstoffes ebenfalls in die violette Chinizarinlösung über, aber langsamer als Leukochinizarin I. Die Verbindung ist sehr wahrscheinlich identisch mit dem von Liebermann (Lieb. Ann. 212, 14) beschriebenen Chinizarinhydrür. — Wenn es sich nur darum handelt, das Chinizarin selbst aus Purpurin darzustellen, so ist es nicht nothwendig, die beiden soeben beschriebenen Leukoverbindungen für sich der Oxydation zu unterwerfen. Man kann ebenso gut ein Gemenge beider verwenden und braucht demnach die Reduction nur so weit zu treiben, bis kein Purpurin mehr nachzuweisen ist. — 10 k Purpurin werden in etwa 200 k Schwefelsäure gelöst. In die auf — 10 bis — 5° abgekühlte Lösung wird unter gutem Umrühren und indem man Sorge trägt, dass die Temperatur möglichst niedrig bleibt, so lange Zinkstaub eingetragen, bis in einer aufgearbeiteten Probe kein Purpurin mehr nachzuweisen ist. Hierzu sind ungefähr 20 k Zinkstaub nothwendig. Die Reduction verläuft um so besser, je niedriger die Temperatur ist. Die Schmelze wird in Eiswasser gegossen, wobei sich das Reductionsproduct in gelben Flocken ausscheidet, welche abfiltrirt, gewaschen und getrocknet werden. Sie bestehen aus einem Gemenge der beiden oben beschriebenen Leuko-

verbindungen des Chinizarins. — Zur Reduction des Purpurins in neutraler Lösung werden 10 k Purpurin in möglichst feiner Teigform mit 5 hl Wasser angeschlämmt, 20 bis 25 k Zinkstaub eingetragen und das Gemenge unter stetem Umrühren zum Kochen erhitzt. Das Kochen wird so lange fortgesetzt, bis kein Purpurin mehr nachzuweisen ist und eine Probe des Reactionsproductes sich in Natronlauge und in concentrirter Schwefelsäure mit bräunlich gelber Farbe löst. Hierauf wird das Ganze zur Zersetzung des zum Theil gebildeten Zinklacks und des noch unveränderten Zinkstaubes mit Salzsäure stark angesäuert, das Reductionsproduct abfiltrirt, gewaschen und getrocknet. Dasselbe ist ebenfalls ein wechselndes Gemenge der beiden Leukoverbindungen des Chinizarins. — Statt der Suspension von fein vertheiltem Purpurin in Wasser können auch mit dem gleichen Erfolge schwach alkalische Lösungen von Purpurin angewendet werden, z. B. Lösungen in der eben hinreichenden Menge Soda, Borax oder ähnlicher Substanzen. Auch kann die Lösung von Purpurin in wässeriger Aluminiumsulfatlösung oder eine Lösung in Alkohol u. s. w. verwendet werden. — In ähnlicher Weise können auch allgemein andere Polyoxyanthrachinone, welche Hydroxylgruppen in Purpurinstellung enthalten, in weniger hydroxylirte Oxyanthrachinone übergeführt werden. So erhält man z. B. durch Reduction von Hexaoxyanthrachinon oder von Alizarinhexacyanin in Eisessig oder concentrirter Schwefelsäure leicht Leukoderivate des Alizarinpentacyanins, welche durch Oxydation in letzteres verwandelt werden können. Die Reduction in Eisessiglösung verläuft z. B. genau so wie diejenige des Purpurins. Auch hier entstehen nach einander zwei entsprechende Leukoderivate des Alizarinpentacyanins. Das erste Reductionsproduct, dem Leukochinizarin I entsprechend, ist äusserst leicht oxydirbar: concentrirte Schwefelsäure verwandelt es bereits in der Kälte rasch in Pentacyanin. Seine Isolirung in reinem Zustande ist daher mit grossen Schwierigkeiten verbunden. Die zweite Reductionsstufe, dem Leukochinizarin II entsprechend, ist ebenfalls leichter oxydirbar als letzteres, lässt sich jedoch im reinen Zustande darstellen.

Zur Darstellung von Chinizarin werden von denselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 86 630) 10 k β-Oxyanthrachinon, gelöst in 200 k Schwefelsäuremonohydrat, mit 10 k Borsäure und 13 k Natriumnitrit erwärmt, bis die Lösung sich intensiv gelbroth gefärbt hat und reichliche Mengen Chinizarin durch das Spectrum nachzuweisen sind. Man lässt hierauf erkalten, giesst in Wasser, kocht auf und filtrirt. Aus der erhaltenen Paste wird das mitgebildete Purpurin durch Aluminiumsulfatlösung ausgezogen. Der Rückstand wird getrocknet und aus Eisessig umkrystallisirt, wodurch man das Chinizarin in reiner Form erhält.

Naphtofluoresceïn derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 84 990). 45 k Naphtoresorcin, 25 k Phtalsäureanhydrid und 20 k Chlorzink werden 10 Stunden auf 200° erhitzt. Das Gemisch wird zähflüssig, färbt sich rothbraun und nimmt Metallglanz an. Nach dem Er-

kalten wird die spröde Schmelze zerkleinert und mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht. Der rothbraune Rückstand wird in verdünnter Natronlauge gelöst, kalt mit Schwefelsäure wieder ausgefällt, filtrirt und gepresst. Der feuchte Presskuchen gibt an Aether, mit welchem er ausgeschüttelt wird, ein dunkles Harz ab, während Naphtofluoresceïn in braunen Kryställchen zurückbleibt. Durch Krystallisation aus Alkohol wird der neue Körper rein erhalten. — 45 k Naphtoresorcin, 25 k Phtalsäureanhydrid und 40 k Phosphorsäureanhydrid werden 10 Stunden auf etwa 130° erhitzt. Die Schmelze wird in Natronlauge gelöst, mit Mineralsäure gefällt und weiter verarbeitet, wie oben angegeben. Die Verbindung bildet rothe Nädelchen, die leicht durch antrocknende Mutterlauge grünen Metallglanz zeigen. Das Naphtofluoresceïn schmilzt nicht, ist unlöslich in Benzol, schwer löslich in Aether, löslich in Alkohol, woraus es durch Zusatz von Wasser in rothen Flocken gefällt wird. Die Lösungen sind gelbroth mit starker grüner Fluorescenz, die in Alkohol besonders stark bei Gegenwart einer geringen Menge Säure hervortritt. In Alkalien löst es sich mit fuchsinrother Farbe und gelber Fluorescenz. — Während das Fluoresceïn selbst Seide in gelben Tönen anfärbt, erzeugt das Naphtofluoresceïn in einer mit Essigsäure versetzten alkoholischen Lösung rothe Färbungen. Das Naphtofluoresceïn soll als Farbstoff und als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Farbstoffen dienen. (Vgl. Z. angew. 1896, 86.)

Sulfosäuren von Anthracenfarbstoffen derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 84 509). Die im Pat. 86 150 beschriebenen, durch Condensation der Oxyanthrachinone mit primären aromatischen Aminen entstehenden Farbstoffe gehen bei der Behandlung mit sulfirenden Mitteln mit grösster Leichtigkeit in Sulfosäuren über, welche von hervorragender technischer Bedeutung sind. 10 k der Condensationsproducte aus 1 Mol. Purpurin und 1 Mol. Anilin werden in 100 bis 150 k Schwefelsäure von 66° B. gelöst und die Lösung bei einer Temperatur von 25 bis 30° so lange stehen gelassen, bis eine entnommene Probe sich in viel kochendem Wasser klar auflöst und in Alkali ebenfalls vollständig löslich ist. Man giesst hiernach die Schmelze in kaltes Wasser und filtrirt die ausgeschiedene in verdünnter Schwefelsäure und in kaltem Wasser schwer lösliche Sulfosäure ab. Dieselbe löst sich in heissem Wasser mit fuchsinrother Farbe, welche auf Zusatz von Ammoniak lebhaft carminroth, auf Zusatz von Natronlauge violettroth wird. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist fuchsinroth und wird auf Zusatz von Borsäure blaugrün. Chromirte Wolle wird in dunkelvioletten Tönen, ungebeizte Wolle in saurem Bade in lebhaften Bordeaux-Nüancen angefärbt. — Erhitzt man das Sulfirungsgemisch auf 100 bis 120°, so erhält man eine Sulfosäure, die der soeben beschriebenen sehr ähnlich ist und sich von ihr dadurch unterscheidet, dass sie in kaltem Wasser leichter löslich ist. Sie wird aus ihrer Lösung durch Aussalzen, am besten mit Chlorkalium, isolirt. — 10 k des Condensationsproductes aus 1 Mol. Purpurin und 2 Mol. Anilin werden in 100 bis 150 k Schwefelsäure von 66° B. bei

gewöhnlicher Temperatur gelöst und diese Lösung so lange stehen gelassen, bis eine Probe sowohl in heissem Wasser als auch in Alkali klar löslich ist. Das Sulfirungsgemisch wird in Wasser gegossen, mit Kochsalz versetzt und das abgeschiedene Natronsalz der Sulfosäure abfiltrirt. Das so erhaltene Product löst sich in Wasser mit violetter Farbe, welche auf Zusatz von Ammoniak grünblau, auf Zusatz von Natronlauge blaugrün wird. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist blauviolett. Der Farbstoff färbt chromirte Wolle in blaugrauen bis schwarzblauen Nüancen. Ersetzt man in obigem Beispiele das Condensationsproduct von Purpurin mit Anilin durch die entsprechenden Condensationsproducte von Purpurin mit o- oder p-Toluidin, Xylidin, Cumidin, Anisidin, Phenetidin u. s. w., so erhält man ganz ähnliche Farbstoffe. Die Sulfosäure des Condensationsproductes von 1 Mol. Purpurin und 2 Mol. p-Toluidin ist durch grosses Krystallisationsvermögen ausgezeichnet; beim Einrühren der Schmelze in Wasser scheidet sie sich in feinen Krystallnadeln ab. (Vgl. Z. angew. 1896, 275.)

Nach dem Zusatzpat. 89 862 werden 5 k des Condensationsproductes aus Alizarinblau und p-Toluidin in 100 k Schwefelsäure von 66° B. eingerührt. Die Sulfirung ist nach kurzer Zeit beendigt. Die auf bekannte Weise aufgearbeitete Sulfosäure löst sich in Natron blaugrün und färbt chromirte W o l l e in bedeutend grüneren Tönen als Alizarinblau. — 5 k des durch Combiniren von o-p-Toluylendiamin mit dem Condensationsproduct aus 1 Mol. Anilin und 1 Mol. Purpurin erhaltenen Productes werden in 50 k Schwefelsäuremonohydrat eingetragen. Beim Erwärmen auf 50 bis 60° oder bei längerem Stehen tritt vollständige Sulfirung ein. Die Sulfosäure ist mit rother Farbe in Alkali löslich und färbt ungebeizte und chromgebeizte Wolle in rothen Tönen an.

A l i z a r i n c y a n i n e a u s A n t h r a c h i n o n d e r i v a t e n erhalten dieselben F a r b e n f a b r i k e n (D. R. P. Nr. 86 969) mittels Ueberchlorsäure. In eine Lösung von 10 k Anthrachryson in 200 k Schwefelsäure von 66° B. werden bei 100 bis 150° 5 k Kaliumperchlorat eingetragen, wobei eine lebhafte Reaction eintritt. Die Einwirkung ist beendet, wenn das Anthrachryson verschwunden ist. Die Schmelze wird in bekannter Weise aufgearbeitet, wobei als Hauptproduct Hexaoxyanthrachinon erhalten wird. Man löst 10 k Anthrachinon in 200 k 20proc. Oleum und trägt langsam unter sorgfältigem Umrühren 10 k Kaliumperchlorat ein, indem man Sorge trägt, dass die Temperatur nicht über 150° steigt. Als Zwischenproduct der Oxydation bildet sich neben anderem Chinizarin, das aber bald weiter hydroxylirt wird. Als Endproduct entsteht Hexaoxyanthrachinonsulfosäure, die in bekannter Weise weiter verarbeitet wird. — In eine Lösung von 10 k Alizarin in 200 k Oleum von 20 Proc. Anhydridgehalt werden nach und nach unter Umrühren 6 k fein gepulvertes Kaliumperchlorat eingetragen, indem man Sorge trägt, dass die Temperatur nicht über 30° steigt. Man rührt hierauf noch einige Stunden gut durch, bis die Reaction vollendet ist. Hierauf giesst man in 20 hl Eiswasser, dem 10 k Bisulfit zugesetzt sind, kocht auf und filtrirt; der

Rückstand besteht aus Hexaoxyanthrachinon, welches in bekannter Weise gereinigt wird. — Ganz analog verläuft der Process, wenn man an Stelle des Anthrachinons oder der in obigen Beispielen genannten Hydroxylderivate des Anthrachinons irgend welche andere Hydroxylderivate des Anthrachinons der oxydirenden Wirkung der Ueberchlorsäure unterzieht.

Wasserlösliche blaue beizenfärbende Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 87 729). Die Ueberführung des 1.4'-Di-o-nitroanthrachinons in ein zur Farbstoffdarstellung geeignetes Reductionsproduct kann man durch gewisse Reductionsmittel, z. B. Zinnchlorür in saurer oder alkalischer Lösung, Schwefelammonium, Schwefelnatrium u. dgl. bewirken. Ein Ueberschuss derselben, welcher zu einem wirklichen Diamidoproduct führen würde, ist jedoch zu vermeiden, da sonst minderwerthige Farbstoffe erhalten werden. Man verwendet daher zweckmässig nur eine etwa 3 bis 6 At. Wasserstoff entsprechende Menge des Reductionsmittels, so dass nur theilweise Reduction erfolgt. Man erhält auf diese Weise ein Gemenge von unverändertem Dinitroanthrachinon, Diamidoanthrachinon und anderen sehr schwer abtrennbaren Verbindungen (vielleicht Nitroamidoanthrachinon oder Hydroxylaminverbindungen), welches zur Darstellung der Farbstoffe direct geeignet ist. 10 k 1.4'-Di-o-nitroanthrachinon werden mit 10 k Schwefelnatrium ($Na_2S + 9$ aq.) und 2 hl Wasser 1 bis 2 Stunden zum Kochen erhitzt. Wenn kein Schwefelnatrium mehr nachzuweisen ist, wird filtrirt, gewaschen und getrocknet. Dieses Reactionsproduct bildet ein rothes Pulver und löst sich in kaltem Oleum von 23 Proc. mit braunrother Farbe auf, in Oleum von 70 Proc. schon in der Kälte mit prachtvoller grünblauer Farbe. In Schwefelsäure von 66° B. löst es sich schwer, und zwar nur beim Erwärmen mit grüner Farbe und wird daraus mit Wasser unverändert ausgefällt. — Wird das auf diese Weise dargestellte Reductionsproduct an Stelle des 1.4'-Dinitroanthrachinons mit rauchender Schwefelsäure nach Pat. 67 102 (J. 1893, 612) behandelt, indem man statt der dort vorgeschriebenen 10 k Dinitroanthrachinon die gleiche Menge des Reductionsproductes verwendet und im Uebrigen in gleicher Weise verfährt, so entstehen wasserlösliche Farbstoffe, welche mit den aus Dinitroanthrachinon selbst dargestellten im Wesentlichen identisch, aber von grösserem Reinheitsgrad sind. — 10 k 1.4'-Dinitroanthrachinon werden mit 10 k Zinnchlorür, 75 k Natronlauge von 30° B. und 5 hl Wasser eine halbe bis ganze Stunde gekocht, dann die Reactionslösung angesäuert und der erhaltene Niederschlag abfiltrirt. Die weitere Verarbeitung ist die oben beschriebene. (Vgl. Z. angew. 1896, 483.)

Zusatzpat. 88 083. Man kann die aus Dinitroanthrachinon nach dem Hauptpat. 67 102 mittels einer schwächer rauchenden Schwefelsäure von z. B. 12 Proc. Gehalt an freiem Anhydrid erhaltenen wasserlöslichen blauen Farbstoffe durch die entsprechenden blauen wasserlöslichen Farbstoffe in isolirter Form ersetzen, welche entstehen, wenn man nach dem

im Pat. 87 729 beschriebenen Verfahren 1 . 4'-Di-o-nitroanthrachinon bezw. rohes, durch Nitriren des Anthrachinons dargestelltes Dinitroanthrachinon zunächst in partielle Reductionsproducte überführt und diese dann mit einer rauchenden Schwefelsäure von schwächerem, z. B. 12 Proc. betragenden Anhydridgehalt mehrere Stunden bei etwa 130° bis zum Eintritt der Wasserlöslichkeit erhitzt. — Ferner lassen sich im Verfahren des Zusatzpat. 72 685 die dort verwendeten, aus α- oder δ-Dinitroanthrachinon durch Erhitzen mit einer schwächer rauchenden Schwefelsäure von z. B. 12 Proc. Gehalt an freiem Anhydrid dargestellten blauen wasserlöslichen Farbstoffe analog dem Verfahren des Pat. 71 435 durch diejenigen wasserlöslichen Farbstoffe in isolirter Form ersetzen, welche nach dem im Pat. 87 729 beschriebenen Verfahren aus durch partielle Reduction der genannten Dinitroanthrachinone entstandenen Reductionsproducten durch Einwirkung der genannten schwächer rauchenden Schwefelsäure dargestellt worden sind. Die Ueberführung der so dargestellten blauen wasserlöslichen in die zugehörigen in Wasser verhältnissmässig unlöslichen Farbstoffe kann endlich, anstatt durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure, selbstverständlich auch nach dem Verfahren des Zusatzpat. 76 941 durch Erhitzen mit conc. Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure von 50° B. oder mit Wasser allein oder mit anderen Säuren, z. B. conc. Phosphorsäure, bewirkt werden. (Vgl. Z. angew. 1896, 578.)

Nach dem ferneren Pat. 89 144 hat sich gezeigt, dass durch Behandeln von Dinitroanthrachinon mit hochprocentigem Anhydrid neue Verbindungen entstehen. Besonders beachtenswerth sind die, welche aus 1 . 4'-Dinitroanthrachinon durch Behandeln mit hochprocentiger rauchender Schwefelsäure von am vortheilhaftesten 70 bis 100 Proc. Anhydridgehalt unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung bezw. bei einer 40° nicht wesentlich übersteigenden Temperatur entstehen. Unter diesen Bedingungen erhält man zunächst Zwischenproducte analog den im Pat. 46 654 beschriebenen, welche anscheinend den Charakter von Schwefelsäureestern besitzen und entweder ohne Weiteres als Farbstoffe verwendbar sind oder durch weitere Verarbeitung wichtige Farbstoffe liefern. Diese weitere Umwandlung kann sowohl durch Behandlung mit Alkali und dann Säure in wässeriger Lösung bei Siedehitze, als auch durch anderweitige Verseifung, insbesondere durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure auf über 100° bewirkt werden. In letzterem Falle ist es, wie auch im Verfahren des Pat. 67 102, nicht gleichgültig, ob man das Zwischenproduct vorher isolirt oder direct in der mit Schwefelsäure verdünnten Schmelze weiter verarbeitet. Dieser Unterschied ist vielleicht dadurch zu erklären, dass in der nur mit Schwefelsäure verdünnten Schmelze esterartige oder sulfaminsäureartige Verbindungen bestehen bleiben, während bei der vorherigen Isolirung der Zwischenproducte eine theilweise oder völlige Verseifung jener Ester oder Sulfaminsäuren eintritt, und dass demgemäss auch die weitere Verarbeitung im letzten Falle andersartige Producte liefern kann als im ersterwähnten Falle. Die so

erhaltenen Producte färben chromgebeizte Wolle in schönen blauen Tönen an. — Zur Darstellung des Zwischenproducts werden 10 k 1.4'-Di-o-nitroanthrachinon in 100 bis 150 k rauchende Schwefelsäure von 70 bis 100 Proc. Anhydridgehalt unter Vermeidung jeglicher Temperaturerhöhung eingetragen und die Mischung dann während einiger Stunden bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur stehen gelassen. Man verdünnt alsdann die violettrothe Schmelze vorsichtig mit der zwei- bis dreifachen Menge gut abgekühlter Schwefelsäure (66° B. oder Monohydrat) und giesst sodann auf Eis, wodurch sich ein rothbrauner Niederschlag abscheidet, der als Zwischenproduct bezeichnet wird. Dasselbe kann isolirt werden, indem man es möglichst rasch und vollständig von der anhaftenden Schwefelsäure trennt und zur weiteren Reinigung in Alkohol löst, mit Wasser versetzt und mit Aether ausschüttelt. Beim Verdunsten des letzteren erhält man es in Form eines dunklen Pulvers. Im feuchten Zustand ist es unbeständig, besonders in Gegenwart von Schwefelsäure. In Wasser ist es nur sehr wenig, in Alkohol, Eisessig, Nitrobenzol u. s. w. schon in der Kälte sehr leicht löslich. In Natriumcarbonat und -hydrat löst es sich mit blauvioletter, in Schwefelsäure von 66° B. mit blaugrüner Farbe und starker brauner Fluorescenz. Die letztere Lösung besitzt ein sehr charakteristisches Absorptionsspectrum, durch welches es leicht von den Farbstoffen des Pat. 67102 unterschieden werden kann. — Zur Verseifung des Zwischenproductes kocht man das Zwischenproduct mit Wasser auf, versetzt bei Siedehitze mit Natronhydrat und säuert sofort mit wenig Salzsäure wieder an; es scheidet sich ein neuer Farbstoff als brauner Niederschlag ab. Derselbe ist in Wasser schwer, in Alkohol sehr leicht mit violettrother Farbe und rother Fluorescenz löslich. In Eisessig löst er sich mit bläulichrother Farbe und rother Fluorescenz, in Anilin schon in der Kälte mit blauvioletter Farbe, schwer hingegen in Nitrobenzol. Chromgebeizte Wolle wird in grünen Tönen angefärbt. — Ein gleicher Farbstoff entsteht, wenn man das Zwischenproduct, anstatt es mit Natronhydrat und Salzsäure zu behandeln, in isolirter Form mit conc. Schwefelsäure einige Stunden auf etwa 130° erhitzt. (Vgl. Z. angew. 1896, 674.)

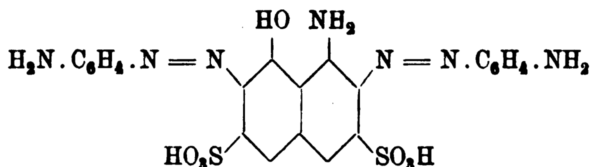
4. **Azofarbstoffe.** Azofarbstoffe aus Naphtylendiaminsulfosäuren der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 84627). Die $\beta_1\beta_4$-Naphtylendiamindisulfosäure, welche entsteht durch Erhitzen der $\beta_1\beta_4$-Dioxynaphtalindisulfosäure (Ber. deutsch. 13, 1959) mit Ammoniak unter Druck, kann durch Einwirkung von 2 Mol. Nitrit in eine Tetrazoverbindung übergeführt werden, welche sich mit Phenolen, Aminen, Amidophenolen, deren Sulfo- und Carbonsäuren zu brauchbaren Farbstoffen combiniren lässt. 31,7 k $\beta_1\beta_4$-Naphtylendiamindisulfosäure werden unter Zusatz von Salzsäure und 14 k Nitrit in die Tetrazoverbindung übergeführt, welche sich in Form eines rothbraun gefärbten Niederschlages ausscheidet. Man gibt dieselbe hierauf zu einer alkalischen Lösung von 28,8 k β-Naphtol. Die Bildung des Farbstoffes, welcher sich krystallinisch ausscheidet, erfolgt rasch;

wenn erforderlich, wird der Farbstoff durch Kochsalz völlig niedergeschlagen. Er erzeugt auf Wolle in saurer Flotte ein lebhaftes Roth von bemerkenswerther Walkechtheit und genügender Lichtechtheit. — Ersetzt man in vorstehendem Beispiel das β-Naphtol durch die genannten Substanzen, so erhält man unter Anwendung von Salicylsäure einen braungelben Farbstoff, β-Naphtylamin einen braunrothen Farbstoff. Die erwähnten Farbstoffabkömmlinge der $\beta_1\beta_4$-Naphtylendiamindisulfosäure besitzen auch eine ausgeprägte Verwandtschaft zur vegetabilischen Faser.

Zur Darstellung von Triamidobenzol-azo-naphtalinen reducirt dieselbe Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 84 657) die aus p-Nitrodiazobenzol und Naphtylendiaminen entstehenden Amidoazokörper mittels Schwefelalkalien. 13,8 k p-Nitranilin werden in bekannter Weise diazotirt und mit 15,8 k $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamin in salzsaurer oder essigsaurer Lösung combinirt. Der entstehende Nitrodiamidoazokörper wird mit Alkohol angeschlämmt und nach Zusatz von etwa 40 k krystallisirtem Schwefelnatrium wird zum schwachen Sieden erwärmt. Die Anfangs blau gefärbte Lösung wird hierbei zuerst missfarben violett und schliesslich gelbroth; ist dieser Punkt erreicht, so wird die Operation unterbrochen und die Reactionsmasse in Salzwasser eingegossen. Das Amidobenzol-azo-diamidonaphtalin scheidet sich hierbei als braunes, in der Hitze harzig zusammenschmelzendes Pulver aus, welches abfiltrirt, mit Salzwasser gewaschen und dann getrocknet wird. — Die so dargestellte Triamidobase löst sich nur wenig in heissem Wasser mit gelbbrauner Farbe; sie ist leicht löslich in Alkohol mit gelbbrauner, in Benzol mit gelbrother Farbe; in Aether ist sie mässig löslich mit rothgelber Farbe. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich auf Zusatz von Schwefelsäure das in kaltem Alkohol unlösliche Sulfat als braunschwarzer Niederschlag aus. — Die Salze der Base zersetzen sich theilweise in neutraler wässeriger Lösung unter Abscheidung der Base, durch einen Ueberschuss mineralischer Säuren werden sie dagegen in Lösung gehalten; so lösen z. B. verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure im Ueberschuss die Base mit intensiv carminrother Farbe auf; in verdünnter Essigsäure ist die Base nicht löslich, wohl aber in Eisessig mit blauvioletter Farbe. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist rothviolett gefärbt. — Auf Zusatz von Nitrit zur sauren Lösung der Salze entsteht ein orange gefärbtes Diazotirungsproduct. Die Salze der Base besitzen Farbstoffnatur und lassen sich auf tannirter Baumwolle im Gegensatz zu den Triamidoazoverbindungen der Benzolreihe mit blauschwarzer, auf Wolle mit rothbrauner Farbe fixiren. Die Base bezw. ihr Diazoderivat dient ausserdem als Ausgangsmaterial für eine Reihe neuer Farbstoffe, welche sich von denjenigen aus Triamidoazoverbindungen der Benzolreihe durch tiefere Nüance und grössere Echtheit unterscheiden. Die Isolirung und Reindarstellung des Nitroamidoazokörpers bei Darstellung der neuen Base ist nicht unbedingt erforderlich; man kann vielmehr das erhaltene Reactionsproduct direct weiter verarbeiten. — Ersetzt man

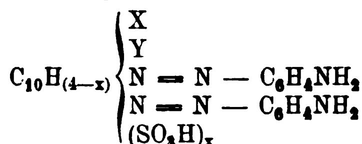
das $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamin durch $\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiamin, so entsteht ein isomeres und in den wesentlichen Eigenschaften ähnliches Product. Dasselbe ist leicht löslich in Alkohol mit rother, in Benzol mit gelbbrauner Farbe, mässig löslich in Aether mit gelbrother, nur sehr wenig löslich in Wasser mit gelber Farbe.

Polyazofarbstoffe derselben Actiengesellschaft (D.R.P. Nr. 84 659). In der Patentschrift Nr. 84 390 sind Azofarbstoffe beschrieben, welche sich von der Tetrazoverbindung des Productes folgender Constitution



ableiten. (J. 1895, 676.) Es hat sich nun gezeigt, dass die genannte Substanz sich schrittweise diazotiren lässt, so dass es gelingt, durch Einwirkung von 1 Mol. Nitrit zunächst nur eine der Amidogruppen in den Phenylendiaminresten zu diazotiren. Die so erhaltene Diazoverbindung vereinigt sich mit Aminen oder Phenolen zu Farbstoffen, welche sich durch grosse Intensität, Licht und Säureechtheit auszeichnen. 28 k des durch obige Formel gekennzeichneten Productes werden in salzsaurer Lösung mittels 3,5 k Nitrit diazotirt; die dunkelblaue Lösung der Diazoverbindungen lässt man in eine stets alkalisch gehaltene Lösung von 6,1 k m-Toluylendiamin einlaufen. Der Farbstoff bildet sich sofort und scheidet sich als dunkler Niederschlag aus. Man lässt längere Zeit rühren, wärmt an und salzt den Farbstoff aus, der nach dem Trocknen ein dunklès glänzendes Pulver darstellt, das sich im Wasser mit schwärzlichblauer Farbe löst. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle in grauen, bei stärkeren Färbungen in schwarzen Tönen an, die sich durch grosse Echtheit auszeichnen. Ersetzt man in dem angegebenen Beispiel das Toluylendiamin durch eine entsprechende Menge β-Naphtol, so erhält man einen Farbstoff, der Baumwolle bläulichschwarz färbt. (Vgl. Z. angew. 1896, 175.)

Nach dem ferneren Patent 86 199 hat sich gezeigt, dass ganz allgemein die mittels 2 Mol. p-Nitranilin und gewisser Naphtalinderivate erhältlichen Producte der allgemeinen Constitution:

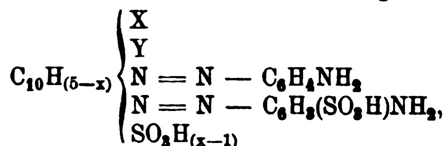


$$C_{10}H_{(4-x)}\begin{cases} X \\ Y \\ N = N - C_6H_4NH_2 \\ N = N - C_6H_4NH_2 \\ (SO_3H)_x \end{cases}$$

durch Tetrazotiren und darauf folgende Kuppelung mit m-Toluylendiamin oder β-Naphtol in echte und sehr intensive Farbstoffe übergeführt werden können, deren äusserst werthvolle Eigenschaften darauf zurückzuführen

sind, dass sie den Complex (Naphtalinderivat + 2 Mol. p-Phenylendiaminrest) enthalten.

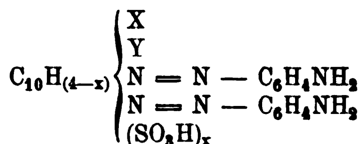
- Nach dem ferneren D. R. P. Nr. 86 915 derselben Actiengesellschaft hat sich bei weiterer Ausbildung des Verfahrens des Pat. 84 390 ergeben, dass man Farbstoffe von denselben werthvollen Eigenschaften erhält, wenn man die isomeren Substanzen der allgemeinen Formel:



$$C_{10}H_{(5-x)}\begin{cases} X \\ Y \\ N = N - C_6H_4NH_2 \\ N = N - C_6H_3(SO_3H)NH_2, \\ SO_3H_{(x-1)} \end{cases}$$

die mittels 1 Mol. p-Nitranilinsulfosäure und 1 Mol. p-Nitranilin aus gewissen Naphtalinderivaten erhalten werden, nach dem Tetrazotiren mit m-Toluylendiamin kuppelt. — 15 k des Productes werden mittels 3,5 k Nitrit in salzsaurer Lösung in Tetrazoverbindung übergeführt. Die dunkelblaue Lösung der letzteren lässt man alsdann einlaufen in eine stets alkalisch gehaltene Lösung von 6,1 k m-Toluylendiamin. Der Farbstoff bildet sich sofort und scheidet sich grösstentheils als dunkler Niederschlag ab. Nach längerem Stehen wärmt man auf und schlägt den Farbstoff durch Zusatz von Kochsalzlösung nieder; derselbe wird abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Der Farbstoff stellt ein metallisch glänzendes Pulver dar, das wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser mit blauschwarzer Farbe löslich ist. Auf ungebeizter Baumwolle erzeugt der Farbstoff im Salz- oder Seifenbade intensiv schwarze Töne von bemerkenswerther Echtheit. (Vgl. Z. angew. 1896, 333.)

Nach dem ferneren Zusatzpat. 87 023 hat sich gezeigt, dass ganz allgemein die mittels 2 Mol. p-Nitranilin und gewisser Naphtalinderivate erhältlichen Producte der allgemeinen Constitution:



$$C_{10}H_{(4-x)}\begin{cases} X \\ Y \\ N = N - C_6H_4NH_2 \\ N = N - C_6H_4NH_2 \\ (SO_3H)_x \end{cases}$$

durch Tetrazotiren und darauf folgende Combination mit m-Toluylendiamin oder β-Naphtol in echte und sehr intensive Farbstoffe übergeführt werden können. — 62 k des gemäss Patentes 63 507 durch Combination von 2 Mol. p-Nitrodiazobenzolchlorid und 1 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure in essigsaurer Lösung erhaltenen Diazofarbstoffes werden in Soda gelöst und durch Behandeln mit 50 k Schwefelnatrium bei etwa 40 bis 50° reducirt. Nach Beendigung der Reaction salzt man den Diamidodisazokörper aus, filtrirt, wäscht mit Salzwasser, presst ab und trocknet. — 14 k des durch obige Formel gekennzeichneten Productes werden mittels 3,5 k Nitrit aus salzsaurer Lösung in die Tetrazoverbindung übergeführt. Die dunkelblaue Lösung der letzteren lässt man alsdann einlaufen in eine stets alkalisch gehaltene Lösung von 6,1 k m-

Toluylendiamin. Der Farbstoff bildet sich sofort und scheidet sich grösstentheils als dunkler Niederschlag ab. Nach längerem Stehen wärmt man auf und schlägt den Farbstoff durch Zusatz von Kochsalzlösung nieder; derselbe wird abfiltrirt, gepresst und getrocknet; er stellt ein schwarzes, metallisch glänzendes Pulver dar, welches sich in Wasser leicht mit dunkelvioletter Farbe löst; auf ungebeizter Baumwolle erzeugt der Farbstoff im Salz- oder Seifenbade intensiv schwarze Töne von bemerkenswerther Echtheit.

Nach dem ferneren (4.) Zusatzpat. 87 024 kann die im Hauptpat. 84 390 verwendete Tetrazoverbindung ersetzt werden durch diejenige, welche man erhält durch Combination von 2 Mol. p-Nitrodiazobenzol und 1 Mol. der Amidonaphtoldisulfosäure des Pat. 80 741 und nachfolgende Reduction mit Schwefelnatrium, oder aber vermittels 2 Mol. diazotirtem Acetyl-p-phenylendiamin und 1 Mol. der vorgenannten Säure und nachfolgende Verseifung, wie dies in der Patentschrift Nr. 86 614 beschrieben ist. Der durch Combination mit m-Toluylendiamin erhaltene Farbstoff bildet ein schwarzes metallisch glänzendes Pulver, das sich in Wasser mit blauschwarzer Farbe leicht löst. Er färbt ungebeizte Baumwolle in intensiv schwarzen Tönen an, die sich durch grössere Tiefe der Nüance und hervorragende Echtheit gegenüber denen des Hauptpatentes auszeichnen.

Nach dem weiteren Zusatzpat. 88 848 werden die Verbindungen, welche mittels 1 Mol. p-Nitranilinsulfosäure und 1 Mol. p-Nitranilin aus gewissen Naphtalinderivaten erhalten werden, nach dem Tetrazotiren mit m-Toluylendiamin combinirt. (Vgl. Z. angew. 1896, 673.)

Gelbe beizenfärbende Azofarbstoffe. Von derselben Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 84 772) wurde die Beobachtung gemacht, dass durch Eintritt einer Oxalkylgruppe in das Anilin bezw. seine Homologen die Azofarbstoffe mit Salicylsäure bedeutend an Färbekraft gewinnen. 42 k m-Amido-p-kresoläther werden in die Diazoverbindung übergeführt. Die Lösung der letzteren lässt man in eine ätzalkalisch gehaltene Lösung von 50 k Salicylsäure einfliessen. Die Combination ist sehr bald vollendet; es wird aufgekocht und nach dem Neutralisiren der freien Natronlauge der Farbstoff ausgesalzen. Er fällt in Form schöner gelber Krystallnädelchen aus. Auf chromgebeizter Wolle erzeugt der Farbstoff ein reines, kräftiges und lebhaftes Gelb. — Ersetzt man im vorstehenden Beispiel den Amidokresoläther durch die äquivalente Menge o-Amidophenoläther, so entsteht ein sehr ähnlicher Farbstoff; ein Product von wesentlich grünstichigerer Nüance erhält man bei Anwendung von p-Amidophenoläther. — Ersetzt man den m-Amido-p-kresoläther durch die äquivalente Menge m-Amido-o-kresoläther ($OR : CH_3 : NH_2 = 1 : 2 : 5$), so erhält man einen Farbstoff von ganz ähnlicher Nüance; auch die Verwendung von p-Amido-o-kresoläther ($OR : CH_3 : NH_2 = 1 : 2 : 4$) führt zu einem Farbstoff von denselben Eigenschaften. — Da sowohl o-, m- als auch p-Amidoderivate in gleicher Weise Farbstoffe von denselben werthvollen Eigenschaften liefern, so

folgt daraus, dass diese wesentlich durch die Gegenwart der Amidophenoläther im Farbmolecül bedingt sind.

Substantive Disazofarbstoffe. Von derselben Actiengesellschaft (D.R.P. Nr. 86200) wird die $\beta_1\beta_2$-Diamido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure erhalten, wenn man die $\beta_1\beta_2$-Amidonaphtoldisulfosäure, welche durch Sulfuriren der Amidonaphtolmonosulfosäure R der Patentschrift 53076 entsteht, durch Erhitzen mit Ammoniak unter Druck in die $\beta_1\beta_2$-Naphtylendiamin-$\alpha_4\beta_3$-disulfosäure überführt und die letztgenannte Säure mit Alkalien verschmilzt. Diese Säure vermag sich mit Tetrazoverbindungen glatt zu vereinigen; je nachdem man in alkalischer oder saurer Lösung combinirt, entstehen Farbstoffe von verschiedener Nüance. Dieselben sind sämmtlich ausgezeichnet durch eine ausserordentliche Intensität, sowie durch hervorragende Echtheit. Ausserdem hat sich gezeigt, dass die Farbstoffe mehr den Charakter von Naphtolsulfosäure-Farbstoffen besitzen und denselben näher stehen als den entsprechenden Amidonaphtolsulfosäure-Abkömmlingen. Mittels der vorgenannten Säure lassen sich nun sowohl einfache wie gemischte Farbstoffe herstellen. — 9,2 k Benzidin werden in bekannter Weise diazotirt, die entstandene Tetrazoverbindung lässt man langsam in eine sodaalkalisch gehaltene Lösung von 26 k Diamidonaphtolsulfosäure einlaufen. Nach etwa zwölfstündigem Rühren kocht man auf und fällt den Farbstoff mit Kochsalzlösung aus. Er färbt ungebeizte Baumwolle violett, und die Färbungen zeichnen sich durch grosse Wasch- und Lichtechtheit aus. — Ersetzt man in dem vorstehenden Beispiel das Benzidin durch äquivalente Mengen Tolidin, so erhält man einen violettblauen, bei Anwendung von äquivalenten Mengen von Dianisidin einen blauen Farbstoff. — 9,2 k Benzidin werden in bekannter Weise diazotirt, die entstandene Tetrazodiphenyllösung lässt man in eine Lösung des Natriumsalzes von 26 k Diamidonaphtolsulfosäure einlaufen, welcher so viel essigsaures Natrium zugesetzt worden ist, dass alle freie mineralische Säure abgestumpft wird und noch überschüssiges Acetat vorhanden ist. Nach zwölfstündigem Rühren kocht man auf, macht alkalisch und fällt den Farbstoff mit Kochsalzlösung aus. Er färbt ungebeizte Baumwolle violett; die Nüance ist etwas rothstichiger als diejenige des in alkalischer Lösung hergestellten Farbstoffes. — Ersetzt man das Benzidin durch äquivalente Mengen Tolidin, so erhält man einen violetten Farbstoff; bei Anwendung von Dianisidin entsteht ein blauvioletter Farbstoff. — 12,2 k Dianisidin werden tetrazotirt und mit 12 k $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure in alkalischer Lösung zum Zwischenproduct combinirt und sodann zu einer Auflösung von 14 k Diamidonaphtolsulfosäure in Soda gegeben. Nach beendeter Combination wird aufgewärmt, ausgesalzen und abfiltrirt. Der erzielte Farbstoff färbt Baumwolle reinblau. — Die gemischten Tetrazofarbstoffe aus der Diamidonaphtolsulfosäure lassen sich auch in der Weise herstellen, dass man an erster Stelle 1 Mol. Diamidonaphtolsulfosäure mit 1 Mol. einer Tetrazoverbindung vereinigt und zuletzt 1 Mol. eines Amins oder Phenols oder deren Sulfosäuren u. dgl. einwirken lässt. Es

kann fernerhin auch hier die Diamidonaphtolsulfosäure in essigsaurer Lösung combinirt werden; die so erhaltenen Farbstoffe zeigen einen etwas röthlicheren bezw. violetteren Ton wie die entsprechenden durch Combination in sodaalkalischer Lösung hergestellten Producte. (Vgl. Z. angew. 1896, 278.)

Zur Herstellung eines primären Disazofarbstoffes werden von derselben Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 86814) 33 k des durch Combination von 2 Mol. diazotirtem Nitranilin mit 1 Mol. $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2 \beta_3$-disulfosäure erhältlichen Disazofarbstoffes in wässeriger Lösung so lange mit 40 k Schwefelnatrium auf 50 bis 60° erhitzt, bis die Lösung rein blauschwarz geworden ist. Sodann wird der Farbstoff in üblicher Weise isolirt. — Denselben Farbstoff erhält man, wenn man das durch Combination von 2 Mol. diazotirtem Acet-p-phenylendiamin mit 1 Mol. $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2 \beta_3$-disulfosäure erhältliche Product durch Erhitzen mit Säuren oder Alkalien verseift. — Der neue Farbstoff bildet ein dunkles, metallisch glänzendes Pulver, das sich mässig in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser mit blauschwarzer Farbe löst. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle grünlichschwarz. — Der Farbstoff lässt sich in Substanz und auf der Faser diazotiren. Die Diazoverbindung ist schwarz. Durch Kuppelung derselben mit Aminen und Phenolen werden blaue bis schwarze Farbstoffe erhalten, die durch ausserordentliche Echtheit und Farbstärke ausgezeichnet sind.

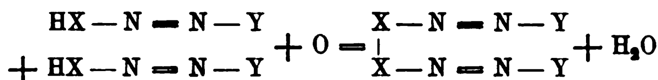
Darstellung von wasserlöslichen violetten bis blauen Safraninfarbstoffen nach Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 85690). In der Patentschrift 61692 ist mitgetheilt, dass die Azoverbindung, welche bei der Einwirkung von Diazosafraninen auf Naphtole entstehen und bis dahin in der Literatur nur kurz als unlösliche Niederschläge Erwähnung gefunden hatten, einen stark basischen Charakter zeigen und sich durch Säuren in wasserlösliche Farbstoffsalze überführen lassen. Dieselben färben insbesondere gebeizte Baumwolle in violetten bis blauen Tönen von ganz ausserordentlicher Licht- und Waschechtheit an. Die Farbbasen vereinigen sich hierbei mit der als Beize verwendeten Gerbsäure u. dgl. unter Mitwirkung der Metall-(Antimon-, Eisen) Salze zu unlöslichen Gerbsäuredoppelsalzen, Metallotanninlacken, auf deren ausserordentliche Beständigkeit die ausgedehnte Anwendung der genannten Farbstoffe (Indoinblau) als Ersatzmittel für Indigo sich gründet. — Es hat sich nun gezeigt, dass die Wasserunlöslichkeit und damit die technische Unbrauchbarkeit der genannten Safraninazonaphtolbasen durch den Umstand bedingt ist, dass sie sich aus alkalischen und salzhaltigen Lösungen abscheiden, sei es, dass sie in Folge dessen in einer besonderen molecularen Beschaffenheit ausfallen, sei es, dass sie lockere dissociirbare Metall- oder Metallsalzverbindungen bilden, und dass sie in eine zum Färben und Drucken genügend lösliche Form umgewandelt werden können, wenn man sie, statt sie durch Behandlung mit Säuren in die Salze umzuwandeln (deren Wasserlöslichkeit

durch die Beimengungen nicht wesentlich beeinflusst wird), einem sorgfältigen Auswaschen mit Wasser unterwirft. In dem Maasse, wie sich hierdurch die moleculare Beschaffenheit des Niederschlages ändert bez. das Alkali und die Salze entfernt werden und die Dissociation etwaiger Alkali- oder Alkalisalzverbindungen fortschreitet, beginnt die Löslichkeit in Wasser zuzunehmen: sie ist eine praktisch genügende geworden, sobald das Waschwasser sich intensiver violett zu färben begonnen hat. Die im Rückstand verbleibenden Farbbasen haben nunmehr die Fähigkeit gewonnen, in gleicher Weise wie die früher beschriebenen Salze beim Färben und Drucken mit Tannin u. dgl. und Metallsalz zu den oben besprochenen werthvollen Metallotanninlacken zusammen zu treten. — 7 k Safranin T werden in bekannter Weise diazotirt und mit 3 k β-Naphtol, gelöst in 160 *l* Wasser und überschüssiger Natronlauge, combinirt. Nach mehrstündigem Rühren wird der entstandene schwärzlichviolette Niederschlag des Safraninazo-β-naphtols mittels der Filterpresse abfiltrirt, der Presskuchen wieder mit Wasser angerührt, erneut in die Filterpresse gebracht und das Verfahren so lange fortgesetzt, bis der beschriebene Löslichkeitsgrad eingetreten ist. (Vgl. Z. angew. 1896, 278.)

Darstellung von Nitrosaminen primärer aromatischer Amidoverbindungen nach Angabe derselben Fabrik (D. R. P. Nr. 84 609). Im Anschluss an Pat. 78 874 u. 81 202 (J. 1895, 680) wird 1 Th. einer 15proc. Lösung bez. Paste von Diazoazobenzolchlorid in 2 Th. Natronlauge 40° B. eingerührt, wobei die Temperatur durch Kühlung unter + 5° gehalten wird. In den entstandenen dünnen Brei werden nach und nach unter Rühren und Kühlen 3 Th. gepulvertes Aetznatron eingetragen, wobei die Temperatur auf + 10° gehalten wird. Hierauf wird über freier Flamme unter Rühren erhitzt, bis eine in Wasser gelöste Probe der Schmelze bei Zusatz einer β-Naphtolnatriumlösung keinen Farbstoff mehr gibt. Dieser Punkt tritt ein, wenn die Temperatur der Schmelze etwa 130 bis 150° erreicht hat. Das auf der Schmelze schwimmende Natronsalz des Nitrosamins wird abgeschöpft; es kann durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Man kann auch die Gesammtmenge des Alkalis gleich von vornherein zur Anwendung bringen. Zweckmässig verwendet man in diesem Falle an Stelle von Natronhydrat das leichter lösliche Kalihydrat und verfährt folgendermaassen: 1 Th. der Diazolösung bez. Paste wird unter Rühren und Kühlen in 8 Th. einer 75proc. Kalilauge allmählich eingetragen. Das Anfangs ausgeschiedene Kalihydrat geht dabei zum Theil wieder in Lösung. Dann wird, wie vorstehend beschrieben, erhitzt, bis bei der Naphtolprobe die Farbstoffbildung ausbleibt. — Das beim Eingiessen der Diazoverbindung des Amidoazobenzols in das doppelte Volumen einer etwa 10proc. Natronlauge sich abscheidende Natronsalz der Diazoverbindung wird auf einem Saugfilter von der verdünnten Natronlauge getrennt, dann in etwa 60- bis 80proc. Natronlauge bez. in ein entsprechendes Gemisch von Natronhydrat und Wasser eingerührt und der entstandene Brei über freier

Flamme erhitzt, bis die oben beschriebene Endreaction eintritt. — Ersetzt man in diesen Beispielen die Diazoverbindung des Amidoazobenzols durch diejenige des o-Amidoazotoluols, p-Amidoazotoluols, m-Amidoazoxylols oder des Benzolazo-α-naphtylamins, so erhält man die entsprechenden Nitrosamine in Form ihrer Alkalisalze.

Benzidinazofarbstoffe. Dieselbe Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 84 893) empfiehlt die Darstellung dieser Azofarbstoffe durch Oxydation je zweier Molecüle der entsprechenden einfachen Azofarbstoffe, welche sich vom Anilin u. s. w. ableiten. Die Reaction verläuft hierbei nach folgender Gleichung:



$$\begin{array}{l} HX-N=N-Y \\ +\,HX-N=N-Y \end{array} + O = \begin{array}{l} X-N=N-Y \\ | \\ X-N=N-Y \end{array} + H_2O$$

und ist eine sehr allgemeine, indem X sowohl den Rest des Anilins selbst als auch denjenigen des o-Toluidins, o-Anisidins u. s. w. (also von Basen mit freier Parastellung) und Y sowohl α- wie β-Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren, Salicylsäure u. dgl. bedeuten kann.. Als Oxydationsmittel wurde bis jetzt insbesondere Braunstein für geeignet befunden, welcher in die Lösung des betreffenden Farbstoffes in concentrirter Schwefelsäure eingerührt wird. Je nach der Natur des angewendeten Farbstoffes erfolgt hierbei die Reaction bereits in der Kälte, oder sie muss durch Wärmezufuhr (z. B. Erhitzen auf dem Wasserbad) unterstützt werden. Das Fortschreiten derselben ist an der Farbenänderung der concentrirt-schwefelsauren Lösung zu erkennen, indem an Stelle der von Monoazofarbstoff herrührenden (z. B. gelbrothen) Färbung allmählich diejenige des entsprechenden Disazofarbstoffes (z. B. blau) auftritt. Die Operation ist beendet, sobald Proben keine weitere Annäherung dieser Färbung an diejenige der entsprechenden Lösung des anderweit dargestellten Disazofarbstoffes mehr ergeben. Eine zu lange oder zu energische Einwirkung des Oxydationsmittels ist zu vermeiden, da sonst leicht der gebildete Disazofarbstoff weiter verändert wird. — Ausser dem genannten Oxydationsmittel wirken auch noch andere, z. B. Ammoniumsupersulfat oder Bleisuperoxyd analog. Die Aufarbeitung der in vorbeschriebener Weise erhaltenen Reactionsmischungen erfolgt z. B. in der Art, dass man sie auf Eis giesst, wobei der rohe Benzidinfarbstoff meist abgeschieden wird und denselben von etwa unverändert gebliebenem Ausgangsmaterial auf Grund der verschiedenen Löslichkeit oder Aussalzbarkeit (eventuell der betreffenden Salze) trennt. — Zur Darstellung eines rothen substantiven Farbstoffes aus Anilin-azo-naphtionsäure werden 3,59 Th. Anilin-azo-naphtionsäure fein vertheilt in 30 Th. Schwefelsäure von 66° B. eingerührt und, nachdem völlige Lösung eingetreten ist, mit 2 Th. Braunstein von 50 Proc. Gehalt versetzt. Durch gute Aussenkühlung wird Sorge getragen, dass die Temperatur 20 bis 25° nicht übersteigt. Nach etwa 2 Stunden ist die Anfangs rothe Lösungsfarbe in ein Blauviolett bez. Blau übergegangen; alsdann wird auf Eis gegossen

und aufgearbeitet. In seinen Eigenschaften stimmt der so erhaltene Farbstoff mit dem auf üblichem Wege dargestellten Congo überein. — Zur Darstellung blauer substantiver Farbstoffe aus o-Anisidin-azo-β-naphtoldisulfosäure R werden 4,8 Th. o-Anisidin-azo-β-naphtoldisulfosäure R in 45 Th. Schwefelsäure von 66° B. gelöst, mit 2 Th. fein vertheiltem Braunstein von 50 Proc. Gehalt versetzt und 2 Stunden unter Rührung auf 50 bis 60° erwärmt. Nachdem die Lösung rein blau geworden, wird auf Eis gegossen und aufgearbeitet. (Vgl. Z. angew. 1896, 89.)

Im Zusatzpat. 87 976 wird ergänzend bemerkt, dass die Verkettung der beiden einfachen Azofarbstoffmoleküle meist in der Parastellung zur ursprünglichen Amidogruppe erfolgt, so dass z. B. der Farbstoff des ersten Beispiels sich als ein Derivat des Benzidins erweist. In einzelnen Fällen scheint indess bei o-Anisidinfarbstoffen die Verkettung auch in einer anderen Stellung zu erfolgen, wie daraus zu entnehmen ist, dass der durch Oxydation von o-Anisidin-azo-α_1-naphtol-α_2-sulfosäure entstehende Farbstoff dem Benzazurin G anscheinend isomer ist, violetter als dieses färbt und bei der Reduction statt des gewöhnlichen Dianisidins eine vermuthlich isomere Base vom Schmelzpunkt 110° gibt. Der Azokörper aus o-Anisidin-azo-α_1-naphtylamin-α_2-sulfosäure ist hingegen ein Abkömmling des gewöhnlichen Dianisidins. — Folgende weitere Ausführungsformen dieses Verfahrens beziehen sich im Wesentlichen auf Azofarbstoffe (bez. Azoverbindungen) aus Anilin, o-Toluidin, o-Anisidin mit einer weiteren Anzahl von „zweiten Componenten“, sowie aus einigen weiteren Amidoverbindungen als ersten Componenten. Die Oxydation dieser Azoverbindungen vollzieht sich fast ausschliesslich bereits in der Kälte, zweckmässig bei guter Kühlung; für die Controle des Reactionsverlaufs dient entweder die Veränderung der Farbe der concentrirt-schwefelsauren Lösung, oder, wenn eine solche nicht deutlich zu beobachten, die probeweise Untersuchung der Veränderung des Färbevermögens, indem die gewünschten Producte (meist im Gegensatz zu den Ausgangsmaterialien) ungebeizte Baumwolle substantiv anfärben. — Zur Oxydation des Farbstoffes Anilin-azo-β_1 α_4-amidonaphtol-β_3-sulfosäure (alkalisch combinirt) werden 11,5 Th. des Farbstoffes Anilin-azo-amidonaphtolsulfosäure γ in 160 Th. concentrirte Schwefelsäure (66°) unter Kühlung eingerührt. Alsdann werden 5,2 Th. Braunstein von 80 Proc. MnO_2 bei einer unter 0° liegenden Temperatur langsam unter Rühren eingetragen. Die Aufarbeitung ist die gleiche wie im ersten Beispiel des Hauptpatentes, nur empfiehlt es sich allgemein, beim Aufgiessen auf Eis dem letzteren behufs Bindung etwa überschüssigen Braunsteins so viel Natriumbisulfit zuzusetzen, dass zum Schluss die Flüssigkeit noch schwach nach schwefliger Säure riecht. Die Eigenschaften des erhaltenen Oxydationsfarbstoffes sind unten angegeben. Die folgende Zusammenstellung enthält die Beschreibung einer Anzahl der weiter dargestellten substantiven Baumwollfarbstoffe, zunächst solche, welche sich vom Anilin, o-Toluidin oder o-Anisidin ableiten.

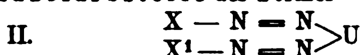
Angewendete Azoverbindungen	Oxydationsfarbstoffe		
	Löslichkeit in Wasser	Farbe, mit welcher die durch Oxydation erhaltenen Farbstoffe ungebeizte Baumwolle anfärben	Lösungsfarbe in concentrirter Schwefelsäure
Phenol oder o-Kresol mit Anilin	unlöslich	gelb	rothgelb
Phenol, nachher methylirt, mit Anilin . . .	unlöslich	—	roth
Anilin (oder o-Toluidin) mit Anilin (Amidoazobenzol bezw. Toluol)	schwer löslich	braungelb	gelb
α-Naphtol mit Anilin	unlöslich	—	blau
β-Naphtol mit Anilin	unlöslich	—	blau
β_1-Naphtol-β_4-sulfosäure mit Anilin	löslich	violett	violett
β_1-Naphtol-α_4-sulfosäure mit Anilin	löslich	violett	blau
α_1-Naphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure [1]) mit Anilin . .	löslich	rothviolett	blau
α_1-Naphtol-$\beta_2\alpha_4$-sulfamidsulfosäure mit o-Anisidin	löslich	blau	blau
α_1-Naphtol-$\alpha_2\alpha_4$-disulfosäure mit o-Toluidin .	löslich	blau	blauviolett
β_1-Naphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure mit Anilin . . .	löslich	rothviolett	violett
β_1-Naphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure mit o-Toluidin .	löslich	violettblau	blau
β_1-Naphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure mit o-Anisidin .	löslich	blau	blau
β_1-Naphtol-$\beta_3\alpha_4$-disulfosäure mit Anilin . . .	löslich	violett	violett
Phenyl-β-Naphtylamin mit Anilin	unlöslich	—	blau
α_1-Naphtylamin-α_3-sulfosäure mit Anilin oder o-Toluidin	löslich	roth	blau
α_1-Naphtylamin-α_3-sulfosäure mit o-Anisidin .	löslich	violettroth	blau
α_1-Naphtylamin-β_3- oder β_4-sulfosäure mit Anilin oder o-Toluidin	löslich	roth	blau
β_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure mit Anilin oder o-Toluidin	löslich	roth	blau
$\alpha_1\beta_1$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure mit Anilin .	löslich	blau	blau
$\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol-β_4-sulfosäure mit o-Toluidin	löslich	blau	blau
$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure mit o-Toluidin	löslich	blau	blau
$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure mit o-Toluidin	löslich	blau	blau
$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure mit Anilin	löslich	blau	blau
$\beta_1\alpha_3$-Amidonaphtol-β_4-sulfosäure (s. D. R. P. Nr. 75 469) mit Anilin	löslich	violett	violettblau
$\beta_1\alpha_3$-Amidonaphtol-β_4-sulfosäure (s. D. R. P. Nr. 75 469) mit o-Toluidin oder o-Anisidin .	löslich	blau	blau
$\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure (sauer) mit Anilin	löslich	violett	blau
$\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure (alkalisch) mit Anilin	löslich	schwarz	blau
$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-sulfosäure mit o-Anisidin	löslich	blauviolett	blauviolett
Acetyl-β_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure mit Anilin	löslich	blau	blaugrau
Benzoyl-α_1-Amido-α_4-Naphtol-α_2-sulfosäure mit Anilin	löslich	blau	blau

1) Dargestellt aus der α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure (Patent Nr. 27 246) durch Diazotiren und Umkochen.

Nach dem ferneren Zusatzpat. 88 595 hat sich gezeigt, dass eine entsprechende Oxydation auch bei Dis- und Polyazofarbstoffen ausführbar ist, sofern diese sich von den oben bezeichneten ersten Componenten (Radical X) ableiten. Sowohl secundäre Disazofarbstoffe des Typus



(wo Z das Radical eines Mittelcomponenten bedeutet, der weiter diazotirbare Amidoazoverbindungen liefert, z. B. α-Naphtylamin, Anilin) wie primäre Disazofarbstoffe der Formel



(U = Endcomponent, welcher einen zweimaligen Eintritt einer Diazogruppe gestattet, z. B. m-Phenylendiamin, Resorcin, X^1 = erster von X verschiedener Component, z. B. Sulfanilsäure, Naphtionsäure), ferner Polyazofarbstoffe, welche einem der beiden Typen oder beiden zugleich entsprechen, z. B.



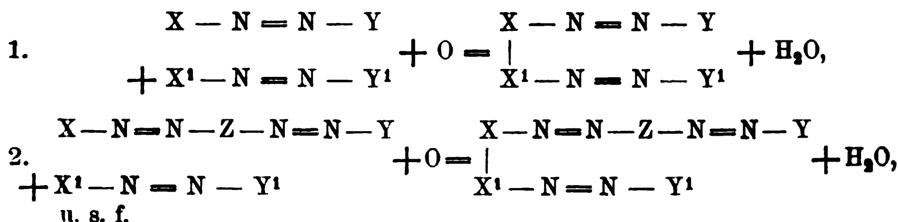
und vom m-Phenylendiamin als erstem Componenten abgeleitete Disazofarbstoffe liefern durch oxydative Verkettung zweier Molecüle mittels des oxydablen Radicals X Farbstoffe der Benzidinreihe, welche sich von den Ausgangsmaterialien meist durch eine dunklere Nüance und durch ihre (event. gesteigerte) Affinität zur ungebeizten Baumwollfaser unterscheiden. — Dass die Verknüpfung der beiden Molecüle der Ausgangsmaterialien (auch derjenigen des Typus II oder III) thatsächlich zu normalen Azofarbstoffen der Benzidingruppe führt, ist theils durch den Vergleich mit den entsprechenden direct dargestellten Congofarbstoffen, theils durch reductive Spaltung und Nachweis des so gebildeten Benzidins (Tolidins, Dianisidins) eigens nachgewiesen worden. So wurde z. B. Benzidin durch seine Reactionen (Sulfat) und Farbstoffbildung nachgewiesen bei reductiver Spaltung der Oxydationsfarbstoffe aus:

1. {Anilin, Naphtionsäure} m-Phenylendiamin,
2. {o-Toluidin, Sulfanilsäure} Resorcin,
3. {Anilin Naphtionsäure} $\alpha_1\beta_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-Disulfosäure,
4. {Anilin-azo-α_1-naphtylamin-β_3-sulfosäure-azo Sulfanilsäure-azo} m-Phenylendiamin.

Eine Verkettung der mit X und X^1 bezeichneten Radicale ist ausgeschlossen, da als X^1 nur Radicale von nicht oxydablen ersten Componenten zur Anwendung kommen. Als solche kommen speciell Sulfanilsäure und Naphtionsäure in Betracht, deren Azoderivate nicht durch Oxydation in Congofarbstoffe übergehen. — Zur Oxydation eines Farbstoffes des Typus I werden 10 Th. Amidoazobenzol-azo-β-naphtoldisulfosäure γ in 150 Th. conc. Schwefelsäure bei —5^0 eingerührt. Nach erfolgter Lösung werden unter fortgesetztem Rühren und Kühlen 3,0 Th. Braunstein von 80 Proc., fein gemahlen, eingetragen. Sobald die anfäng-

lich gelblich rothe Farbe der Lösung in ein Violett übergegangen ist, wird auf Eis gegossen, welchem zur Bindung etwa überschüssigen Mangansuperoxydes in früher besprochener Weise Natriumbisulfit zugesetzt ist. Die abgeschiedene Farbstoffsäure wird abfiltrirt, gewaschen, gepresst, ins Natronsalz übergeführt und dies durch Umlösen gereinigt. Dasselbe ist in Wasser löslich, färbt ungebeizte Baumwolle roth und löst sich in conc. Schwefelsäure violett. (Vgl. Z. angew. 1896, 673.)

Nach dem 3. Zusatzpat. 88596 hat sich gezeigt, dass eine oxydative Verkettung auch dann ausführbar ist, wenn man an Stelle je zweier Mol. des gleichen Ausgangsmaterials ein Gemisch gleicher Molecüle zweier von einander verschiedenen Azokörper der Anilinreihe (mit freier Parastellung) in Anwendung bringt. Es entstehen dann bei Anwendung zweier Monoazokörper unsymmetrische oder gemischte Disazoverbindungen, und entsprechend aus einem Gemisch eines Mono- und Disazoproductes Trisazo-, aus einem solchen zweier Disazokörper gemischte Tetrakisazofarbstoffe u. s. w., gemäss folgenden Gleichungen:



u. s. f.

Das Verfahren ist genau das gleiche, wie im Hauptpat. 84893.

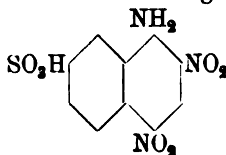
Nach dem 4. Zusatzpat. 88597 kann man die Oxydation auch dadurch ausführen, dass man die betreffenden Azofarbstoffe in concentrirtschwefelsaurer Lösung der Einwirkung des elektrischen Stromes an der positiven Elektrode unterwirft. Das Verfahren hat vor dem seither beschriebenen den Vortheil, dass eine Entfernung von durch die Oxydation in die Reaction eingeführten Salzen, z. B. Mangansalzen, nicht erforderlich ist, wodurch die Aufarbeitung vereinfacht wird. Die Ausführung des Verfahrens sei an folgendem Beispiel näher erläutert, welches übrigens mannigfacher Variation fähig ist. — 50 Th. o-toluidin-azonaphtionsaures Natron werden in 750 Th. conc. Schwefelsäure gelöst und die Lösung in eine Thonzelle gebracht, in welcher sich eine als positiver Pol dienende (Platin-) Elektrode befindet. Die Thonzelle steht ihrerseits in einem Gefäss, welches mit conc. Schwefelsäure gefüllt ist und die negative Elektrode enthält. Die Elektrolyse wird bei einer Spannung von etwa 5 bis 6 Volt und einer Stromdichte von etwa 4 Amp. auf 1 Quadratdecimeter vorgenommen und wird bis zu der im Hauptpat. angegebenen Endreaction fortgeführt. Man giesst alsdann das Reactionsgemisch auf Eis, filtrirt, wäscht und führt in das Natronsalz über. — In ganz analoger Weise gestaltet sich die elektrolytische Oxydation anderer Azofarbstoffe oder Farbstoffgemische.

Rothviolette Azofarbstoffe. Nach Angabe derselben Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 86071) vereinigt sich das m-Dinitranilin mit den alkylirten m-Amidobenzolsulfosäuren leicht zu Farbstoffen, welche denen des Pat. 44171 schon durch ihren reineren rothvioletten Ton überlegen sind und sich von denselben dadurch unterscheiden, dass sie bei viel besserer Löslichkeit ein Egalisirungs- und Durchfärbevermögen zeigen, wie es nur den besten Farbstoffen dieser Art, wie Echtgelb, Azocarmin u. dgl. eigen ist und wie es besonders bei Vertretern der Azofarben nur vereinzelt angetroffen wird; überdies sind die bei tadelloser Alkaliechtheit in Bezug auf Lichtechtheit anderen bisher bekannten und in Frage kommenden Farbstoffen, wie Säureviolett und -blau, weit überlegen. — 18,3 k m-Dinitranilin werden durch Eintragen in eine Lösung der berechneten Menge Nitrosylsulfat in conc. Schwefelsäure in die Diazoverbindung übergeführt und die Mischung auf Eis gegossen; die Reactionsflüssigkeit lässt man in eine mit überschüssigem Natriumacetat versetzte Lösung von 28 k diäthyl-m-amidobenzolsulfosaurem Natron einfliessen, worauf der in grünglänzenden Nädelchen abgeschiedene Farbstoff abfiltrirt, gepresst und getrocknet wird. Der so erhaltene Farbstoff löst sich leicht mit violetter Farbe in Wasser; auf Zusatz von Salzsäure zur wässerigen Lösung schlägt die Farbe nach Roth um, Natronlauge erzeugt violette Fällung. Conc. Schwefelsäure löst mit bläulichrother Farbe.

Zusatzpat. 86071. Verwendet man statt der Diäthyl-m-amidobenzolsulfosäure Dimethyl- oder Aethylbenzyl-m-amidobenzolsulfosäure und combinirt dieselben mit Dinitranilin, so entstehen Farbstoffe, welche demjenigen aus der Diäthylverbindung ausserordentlich ähnlich sind und sich durch die gleichen Vorzüge vor den seither aus Dinitranilin dargestellten Farbstoffen auszeichnen. (Vgl. Z. angew. 1896, 278.)

Nach dem ferneren Zusatzpat. 87618 verwendet man an Stelle des Dinitranilins ($NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1:2:4$) das homologe Dinitro-p-toluidin vom Schmelzpunkt 167°. Das Verfahren zur Darstellung der hieraus erhältlichen Combinationen mit den alkylirten m-Amidobenzolsulfosäuren ist das gleiche wie dasjenige des Hauptpat. Man ersetzt lediglich in dem daselbst gegebenen Beispiel das Dinitranilin durch die äquivalente Menge Dinitrotoluidin und u. U. noch die Diäthyl-m-amidobenzolsulfosäure durch die äquivalenten Gewichtsmengen der Dimethyl- bezw. Aethylbenzylmetanilsäure. Die so erhaltenen Farbstoffe besitzen die gleichen Vorzüge vor den seither bekannten Farbstoffen analoger Zusammensetzung, wie die Farbstoffe des Hauptpatentes.

Nach dem 3. Zusatzpat. 87619 verwendet man statt Dinitranilin das ihm in der Constitution völlig entsprechende $\beta_1\ \alpha_2$-Dinitro-α_1-naphtylamin, und zwar in Form seiner leicht zugänglichen β_4-Sulfosäure



Die hieraus durch Kuppelung mit den alkylirten m-Amidobenzolsulfosäuren entstehenden Farbstoffe sind den Farbstoffen des Hauptpat. in ihrer violetten Nüance und ihren wesentlichen Eigenschaften völlig analog und zeichnen sich durch die gleichen Vorzüge vor den seither aus Dinitranilin dargestellten Farbstoffen aus. — Die genannte Dinitro-α_1-naphtylamin-β_4-sulfosäure wird durch Nitriren der Acetyl-α_1-naphtylamin-β_4-sulfosäure in conc. Schwefelsäure mit 2 Mol. Salpetersäure bei 0 bis 5° und Verseifen der gebildeten dinitrirten Acetylverbindung durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Ihr in Wasser leicht mit gelbbrauner Farbe lösliches Natronsalz krystallisirt aus heisser verdünnter Kochsalzlösung in braunen Nadeln; ihre Diazoverbindung ist leicht löslich. Die Darstellung der Farbstoffe aus dieser Verbindung ist die gleiche, wie im Hauptpat. beschrieben; man verwendet einfach an Stelle der dort angegebenen Gewichtsmenge Dinitranilin die äquivalente Menge Dinitronaphtylaminsulfosäure.

Zur Darstellung von gemischten Disazofarbstoffen, welche sich von der Phenyl-γ-amidonaphtolsulfosäure ableiten, werden nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 84 859) Tetrazokörper mit 1 Mol. dieser Säure und 1 Mol. der Sulfo- oder Carbonsäure eines Amins oder Phenols verbunden. — 9,2 k Benzidin werden in bekannter Weise tetrazotirt und mit 7,6 k Salicylsäure in sodaalkalischer Lösung zum Zwischenkörper combinirt. Dann gibt man eine alkalische Lösung von 16 k γ-Phenylamidonaphtolsulfosäure hinzu. Die gelbe Farbe des Zwischenkörpers verwandelt sich sofort in eine braune. Man lässt 24 Stunden stehen, kocht auf und filtrirt. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle dunkelbraun. — Es werden ferner 12,2 k Dianisidin tetrazotirt. Die Lösung der Tetrazoverbindung wird mit einer Lösung von 12,2 k α_1 α_2-Naphtolsulfosäure vermischt; dann lässt man in kalte Sodalösung einfliessen. Zu dem auf diese Weise gebildeten Zwischenkörper gibt man eine Lösung von 16 k Phenyl-γ-amidonaphtolsulfosäure. Es bildet sich ein dunkelblauer Niederschlag. Nach 12 Stunden erhitzt man zum Sieden und filtrirt ab. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle schwarzblau. — In gleicher Weise lassen sich analoge Combinationen darstellen. Selbstverständlich ist es gleichgültig, in welcher Reihenfolge die Stoffe zur Einwirkung gelangen. Statt des Benzidins können beliebige andere Paradiamine, wie Tolidin, Aethoxybenzidin, p-Phenylendiamin u. s. w., Verwendung finden. Als zweite Componenten eignen sich namentlich ausser den erwähnten noch γ-Amidonaphtolsulfosäure, Amidonaphtoldisulfosäure H, Naphtionsäure. Die Färbeeigenschaften der einzelnen Combinationen ergeben sich aus folgender Tabelle: siehe S. 642.

Zur Darstellung von wasserlöslichen Safraninfarbstoffen werden nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 85 932) 35 k Safranin S in 10 hl Wasser gelöst und in der Kälte mit 25 k Salzsäure und 7 k Nitrit in die blaue, leicht lösliche Diazoverbindung übergeführt. Andererseits werden 14,4 k Naphtol und 4 k Natronhydrat in 10 hl

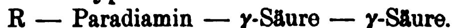
Combinirt mit 1 Mol. Phenyl-γ-amidonaphtolsulfosäure und 1 Mol.	Tetrazoverbindung von		
	Benzidin	Tolidin	Dianisidin
	färbt ungebeizte Baumwolle		
Salicylsäure	braun	dunkelblau	schwarz
Naphtionsäure	violett	violett	violettschwarz
$\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure	violett	rothblau	dunkelblau
γ-Amidonaphtolsulfosäure . . .	schwarz	schwarz	schwarz
Amidonaphtoldisulfosäure H . .	schwarzblau	schwarzblau	dunkelblau

Wasser gelöst und die Lösung schwach angesäuert, so dass das Naphtol sich in sehr fein vertheiltem Zustande ausscheidet. Hierzu gibt man 20 k essigsaures Natron und setzt dann die Diazoverbindung hinzu. Nach einigen Stunden ist die Farbstoffbildung beendet. Man wärmt etwas an und fällt den Farbstoff mit Salzwasser. Er wird alsdann abfiltrirt, gepresst und getrocknet. — Wird in diesem Beispiel an Stelle von Acetat Natriumbicarbonat verwendet und durch Einhaltung niederer Temperaturen dafür Sorge getragen, dass die Lösung nach dem Vermischen der beiden Theile stets mit Kohlensäure gesättigt ist, so wird an dem Verlauf der Reaction und dem Ergebniss nichts geändert. — Als brauchbare Safranine kommen das Phenosafranin und seine Homologen, sowie ihre Mono- und asymmetrischen Dialkylderivate zur Verwendung. (Vgl. Z. angew. 1896, 277.)

Polyazofarbstoffe aus γ-Amidonaphtolsulfosäure. Nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 86110) bildet der eigenthümliche Zwischenkörper


— N = N — Paradiamin — γ-Säure — γ-Säure —

bei dem 2 Mol. γ-Säure hinter einander mit dem gleichen Ast des p-Tetrazokörpers verbunden sind, den Ausgangspunkt für die Synthese der neuen Farbstoffe. Diese werden entweder durch unmittelbar folgende Kuppelung mit einem m-Diamin gebildet, ein Verfahren, das zu Farbstoffen von folgendem Typus führt:

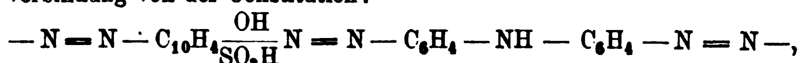

R — Paradiamin — γ-Säure — γ-Säure.

Oder aber man wendet das Verfahren des Pat. 64398 auf den Zwischenkörper an, d. h. man diazotirt ihn nochmals und verbindet ihn dann erst mit m-Diaminen. Man gelangt dabei zu Farbstoffen von der allgemeinen Zusammensetzung:


R — Paradiamin — γ-Säure — γ-Säure — R.

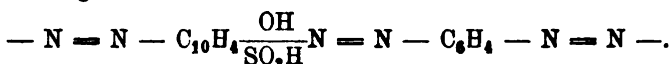
Die sämmtlichen Körper sind bedeutend leichter löslich und namentlich ungleich lichtechter als die Kuppelung aus diazotirten fertigen Diaminschwarzfarbstoffen. Einerseits sind es sog. gemischte oder asymmetrische Combinationen, die man selbstverständlich auf der Faser überhaupt nicht herstellen kann, andererseits entstehen sie durch Diazotirung von Zwischenkörpern und nicht von fertigen Baumwollfarbstoffen, wie die Endproducte des erwähnten Verfahrens. — 20 k Diamidodiphenylamin werden z. B.

in Tetrazodiphenylamin übergeführt. Die Tetrazoverbindung wird in bekannter Weise in alkalischer Lösung mit 24 k γ-Amidonaphtolsulfosäure verbunden. Hierbei bildet sich der Zwischenkörper, der sich als schwarzer unlöslicher Niederschlag ausscheidet; man säuert dann mit Salzsäure an und setzt 7 k Nitrit hinzu. Es bildet sich eine Tetrazoverbindung von der Constitution:



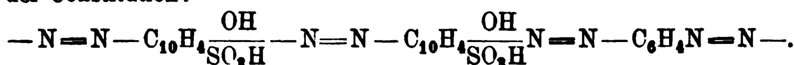
$$-N=N-C_{10}H_4\frac{OH}{SO_3H}N=N-C_6H_4-NH-C_6H_4-N=N-,$$

die in Wasser mässig mit violetter Farbe löslich ist. Man combinirt die Tetrazoverbindung in Sodalösung bei 0° mit 24 k γ-Amidonaphtolsulfosäure und gibt unmittelbar danach eine Lösung von 12 k m-Phenylendiamin hinzu. Der Farbstoff scheidet sich aus. Er färbt ungebeizte Baumwolle schwarz. — Oder: 15 k Acet-p-phenylendiamin werden diazotirt und mit 24 k γ-Amidonaphtolsulfosäure in alkalischer Lösung gekuppelt. Aus dem gebildeten Azokörper wird in bekannter Weise die Acetylgruppe entfernt und der Diamidoazokörper tetrazotirt. Die Tetrazoverbindung hat die Constitution:



$$-N=N-C_{10}H_4\frac{OH}{SO_3H}N=N-C_6H_4-N=N-.$$

Man combinirt in alkalischer Lösung mit 24 k (1 Mol.) γ-Amidonaphtolsulfosäure zum Zwischenkörper, säuert dann mit Salzsäure an und diazotirt mit 7 k Nitrit. Auf diese Weise erhält man eine Tetrazoverbindung der Constitution:



$$-N=N-C_{10}H_4\frac{OH}{SO_3H}-N=N-C_{10}H_4\frac{OH}{SO_3H}N=N-C_6H_4N=N-.$$

γ-Amidonaphtolsulfosäure

Sie vereinigt sich leicht mit m-Diaminen. Wird sie z. B. in die alkalisch gehaltene Lösung von 24 k m-Phenylendiamin eingetragen, so entsteht sofort ein schwarzer Farbstoff, der sich vollständig ausscheidet. Er färbt ungebeizte Baumwolle tiefschwarz. — Ersetzt man in diesen Beispielen das Diamidodiphenylamin oder p-Phenylendiamin durch Benzidin, Tolidin, Aetheroxybenzidin, Diamidodiphenoläther, oder das m-Phenylendiamin durch m-Toluylendiamin, so erhält man gleichfalls schwarzfärbende Farbstoffe, die den früher erhaltenen analogen Combinationen aus einfacheren Tetrazokörpern im Wesentlichen gleichen. Nur ist durch die Häufung der Azogruppen eine Erhöhung der Intensität herbeigeführt. Alle diese Farbkörper färben ungebeizte Baumwolle direct schwarz. Sie unterscheiden sich wenig untereinander. Die Färbungen sind durchweg sehr wasch- und lichtecht.

Disazofarbstoffe aus monoalkylirter Amidonaphtoldisulfosäure. Nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 86 716) liefert die in der Amidogruppe monoalkylirte $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure H mit den Tetrazoderivaten der Paradiamine (Benzidin, Tolidin, Diamidoäthoxydiphenyl, Diamidodiphenoläther u. s. w.), in alkalischer Lösung verbunden, ausserordentlich grünstichige, blaue Farbstoffe, die

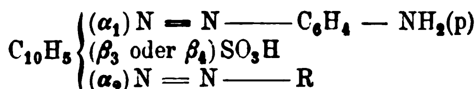
ungebeizte Baumwolle direct färben. Die Herstellung der Disazofarbstoffe erfolgt entweder in der Weise, dass 1 Mol. der Tetrazoverbindung mit 2 Mol. der Alkylamidonaphtoldisulfosäure in alkalischer Lösung zusammengebracht wird, oder dass 1 Mol. der Säure mit 1 Mol. Tetrazoverbindung zu einem Zwischenkörper vereinigt und dieser mit Aminen oder Phenolen verbunden wird. Da der technische Werth der Derivate der Alkylamidonaphtoldisulfosäure hauptsächlich in ihrer grünblauen Nüance besteht, so kommen als zweite Componenten vor allem solche in Betracht, bei deren Anwendung blaue oder blauschwarze Farbstoffe entstehen, wie z. B. Amidonaphtoldisulfosäure H, γ-Amidonaphtolsulfosäure, α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure, Dioxynaphtalinsulfosäure S. — 18,4 k Benzidin werden z. B. in bekannter Weise diazotirt und die Tetrazoverbindung bei 0° in eine Lösung von 80 k α_1-Aethylamido-α_4-naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure und 53 k Soda in etwa 10 hl Wasser eingetragen. Aus der dunkelblau gefärbten Lösung wird der Farbstoff durch Aussalzen gewonnen. Er bildet getrocknet eine bronzeglänzende Masse. Ungebeizte Baumwolle färbt er im sodahaltigen Bade rein blau. — Oder: Die Tetrazoverbindung aus 18,4 k Benzidin wird bei 0° in eine Lösung von 42 k Soda in 4 hl Wasser rasch eingetragen. Man lässt dann sofort unter gutem Rühren eine neutrale Lösung von 37 k α_1-Aethylamido-α_4-naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure einlaufen. Der gebildete Zwischenkörper scheidet sich unmittelbar in Form eines blauschwarzen Niederschlages aus. Es wird nunmehr eine neutrale Lösung von 24 k γ-Amidonaphtolsulfosäure hinzugegeben. Der Zwischenkörper geht zuerst in Lösung, dann scheidet sich der gebildete Farbstoff als dunkelgefärbter Niederschlag aus. Er färbt ungebeizte Baumwolle schwarzblau. — Statt des Benzidins kann mit gleichem Erfolge Tolidin, Diamidoäthoxydiphenyl, Diamidodiphenyläther verwendet werden. Ferner ist die Natur der Alkylgruppe ohne Einfluss auf die Eigenschaften und Nüancen der Farbstoffe, so dass statt der Aethylverbindung ebenso gut die Methyl- oder Benzylverbindung angewendet werden kann. — 22,8 k Diamidoäthoxydiphenyl werden in die Tetrazoverbindung übergeführt und letztere in die mit Soda alkalisch gehaltene Lösung von 70 k α_1-Methylamido-α_4-naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure eingetragen. Es bildet sich zunächst der Zwischenkörper, der nach etwa 24 Stunden in den fertigen Farbstoff übergeht. Dieser ist in Wasser leicht löslich und wird durch Aussalzen gewonnen. Er färbt ungebeizte Baumwolle grünblau.

Disazofarbstoffe mit γ-Amidonaphtolsulfosäure. Nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 86 828) lassen sich durch Vereinigung des im Pat. 82 694 beschriebenen Zwischenkörpers aus Tetrazodiphenylamin und γ-Amidonaphtolsulfosäure mit α- oder β-Oxynaphtoësäure neue und werthvolle Farbstoffe herstellen, die violett- oder blauschwarz färben. — 30 k p-Diamidodiphenylaminsulfat werden in 4 hl Wasser und 40 k Salzsäure vertheilt und bei 0° mit 14 k Nitrit diazotirt. Die Tetrazoverbindung wird in eine mit Eis gekühlte Lösung von 70 k Soda in 8 hl Wasser eingetragen und unmittelbar darauf eine Lösung

von 25 k γ-Amidonaphtolsulfosäure hinzugegeben. Zu dem Zwischenkörper setzt man eine Lösung von 20 k α-Oxynaphtoësäure hinzu. Nach 12 Stunden wird auf 80° erwärmt und der Farbstoff abfiltrirt. Er färbt ungebeizte Baumwolle violettschwarz.

Primäre Disazofarbstoffe mit Hilfe der Amidophenole. Um nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 86 848) unlösliche schwarze bis braunschwarze Azofarben auf der Faser zu entwickeln, wird die Faser mit der Lösung des Amidonaphtols in Aetznatron imprägnirt und dann in ein Bad gebracht, welches einen Ueberschuss einer Diazoverbindung in essigsaurer oder alkalischer Lösung enthält. Es werden z. B. 1,6 k ϑ-Amidonaphtol des Patents 69 458 mit 0,85 k Natronlauge (40° B.) in 1 hl Wasser gelöst. Man gibt 5 k Türkischrothöl hinzu und imprägnirt mit dieser Mischung die zu färbende Baumwolle. Diese wird getrocknet und dann in ein Bad gebracht, das nach folgender Vorschrift bereitet ist. — 2,8 k p-Nitranilin werden mit 8 *l* heissem Wasser verrührt und dann 5 *l* Salzsäure (22° B.) hinzugegeben. Man fügt 20 *l* kaltes Wasser hinzu und lässt auf 20° abkühlen. Dann werden 1,4 k Nitrit eingetragen unter gleichzeitigem Zusatz von etwa 20 k Eis. Nach beendeter Diazotirung neutralisirt man die freie Mineralsäure mit 10 k essigsaurem Natron oder 7 k Soda und bringt das Ganze auf etwa 4 hl. — Wird die mit Amidonaphtol imprägnirte Faser in dieses Bad gebracht, so färbt sie sich nach kurzer Zeit tiefschwarz. Die Färbung ist vollständig waschecht und säurebeständig. — Wenn an Stelle des ϑ-Amidonaphtols das $\alpha_1\beta_2$-Amidonaphtol verwendet wird, so entsteht eine braunschwarze Färbung. — Das Verfahren lässt sich auch zum Drucken von Baumwollstoffen verwenden. In diesem Falle wird die Diazolösung unter Zusatz eines Verdickungsmittels aufgedruckt. (Vgl. Z. angew. 1896, 332.)

Trisazofarbstoffe. Das Verfahren von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 87 973) bezweckt die Herstellung gewisser durch die Gegenwart der $\alpha_1\beta_3$- bezw. $\alpha_1\beta_4$-Naphtylaminsulfosäure einerseits und p-Phenylendiamin andererseits charakterisirter Trisazofarbstoffe, welche durch die Fähigkeit ausgezeichnet sind, Wolle und Baumwolle gleichmässig in einem Bade anzufärben und eine hervorragende Lichtechtheit besitzen. Das Herstellungsverfahren besteht darin, dass man die Azokörper vom Typus



$$C_{10}H_5\begin{cases}(\alpha_1)\,N = N —— C_6H_4 — NH_2(p)\\(\beta_3 \text{ oder } \beta_4)\,SO_3H\\(\alpha_2)\,N = N —— R\end{cases}$$

(wo R den Rest eines Phenols bedeutet) diazotirt und mit γ-Amidonaphtolsulfosäure kuppelt. Körper von obiger Zusammensetzung werden erhalten, indem Acet-p-phenylendiamin mit $\alpha_1\beta_3$- oder $\alpha_1\beta_4$-Naphtylaminsulfosäure kuppelt, dann weiter diazotirt, mit einem Phenol (R) gemäss dem Patent 83 572 bezw. 84 460 verbunden und hierauf die Acetylgruppe verseift wird. Statt des Acet-p-phenylendiamins kann auch das

p-Nitranilin verwendet werden. An Stelle der Verseifung tritt dann eine Reduction mit Schwefelalkalien. — 15 k Acet-p-phenylendiamin werden diazotirt und mit 25 k $\alpha_1\beta_3$-Naphtylaminsulfosäure combinirt, nach vollendeter Farbstoffbildung wird angesäuert und mit 7 k Nitrit diazotirt. Die rothbraun gefärbte Diazoverbindung wird in eine Lösung von 25 k $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure eingetragen. Nach vollendeter Reaction wird ein Ueberschuss von Natronhydrat hinzugegeben und einige Zeit zum Kochen erhitzt. Man erhält hierbei eine Lösung der p-Amidobenzol-azo-α_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure-azo-α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure. Wird nun die erkaltete Lösung angesäuert und mit 7 k Nitrit versetzt, so wird eine Diazoverbindung jenes Körpers gebildet. Die Bildung ist nach etwa einer Stunde beendet. Man trägt dann den Diazokörper in die alkalische Lösung von 27 k $\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure (γ) ein. Der Farbstoff bildet sich sofort. Er wird durch Kochsalz vollständig abgeschieden. Er färbt ungebeizte Baumwolle blauschwarz. In analoger Weise werden die folgenden Combinationen erhalten:

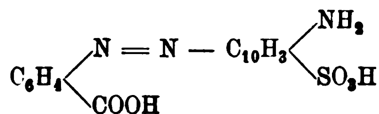
p-Amidobenzol-azo-Naphtylaminsulfosäure ($\alpha_1\beta_3$ oder $\alpha_1\beta_4$)-azo-:	diazotirt und combinirt mit γ-Amidonaphtolsulfosäure färbt ungebeizte Baumwolle
Phenol	schwarz
$\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure	schwarzblau
β-Naphtoldisulfosäure R	graublau
$\beta_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-β_3-sulfosäure	grünschwarz
$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-sulfosäure	grünschwarz

Baumwolle direct färbender, secundärer Disazofarbstoff wird von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 86 420) erhalten, wenn man das aus der Diazoverbindung der Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure durch Kuppeln mit α_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure entstehende Amidoazoproduct weiter diazotirt, mit Phenol combinirt und schliesslich den so entstandenen Farbstoff, welcher entsprechend der an letzter Stelle benutzten Componente eine Hydroxylgruppe enthält, alkylirt. — 34,2 k des Natronsalzes der Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure werden mittels einer wässerigen Lösung von 6 k Nitrit und der erforderlichen Menge Salzsäure diazotirt. Die so erhaltene, schwer lösliche Diazoverbindung wird nach dem Abfiltriren in eine mit etwa 50 k essigsaurem Natron versetzte wässerige Lösung von 24,3 k des Natronsalzes der α_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure eingetragen. Nach zwölfstündigem Rühren wird auf etwa 90° erwärmt, mit Natronlauge alkalisch gemacht und hierauf das Zwischenproduct durch Aussalzen und Abfiltriren isolirt. Dieses Zwischenproduct wird mit wenig Wasser angeschlämmt und nach Zugabe von überschüssigem Nitrit ($1^1/_2$ Mol.) durch allmählichen Zusatz von Salzsäure diazotirt. Man lässt 12 Stunden

unter öfterem Umrühren stehen, filtrirt dann die fertige Diazoverbindung ab und trägt letztere in eine mittels Potasche oder Kali bereitete wässerige Auflösung von 9,4 k Phenol ein. Unter Rühren und unter langsamer Zugabe von so viel verdünnter Kalilauge, dass die bei der Kuppelung wieder frei gewordene Hydroxylgruppe gebunden wird, lässt man 12 Stunden stehen, erwärmt schliesslich einige Zeit bei 60 bis 70° und isolirt das zur Alkylirung fertige Product durch Aussalzen und Abfiltriren. Behufs Alkylirung wird die Paste mit der berechneten Menge Bromäthyl und Kali im Autoclaven etwa 8 Stunden bei 90 bis 100° erwärmt. — Der aus dem Reactionsgemische isolirte Farbstoff liefert auf Baumwolle rothbraune Nüancen, welche säure- und alkaliecht sind und hinsichtlich ihrer Lichtechtheit und Chlorechtheit alle bis jetzt bekannten ähnlich färbenden Baumwollfarbstoffe übertreffen. Die Alkylirung (Aethylirung, Methylirung u. s. w.) lässt sich nach allen bislang bekannten Methoden bewerkstelligen. (Z. angew. 1896, 306.)

Secundäre Disazofarbstoffe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 88 846). Die Diazoverbindungen von Dehydrothio-p-toluidin, Dehydrothio-m-xylidin, Primulinbase, sowie die Sulfosäuren dieser Thioderivate vereinigen sich mit der nach dem Verfahren des Patentes 80 878 erhältlichen β_1-Amido-α_3-naphtol-$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure, sowie mit der sich ebenfalls vom β_1-Amido-α_3-naphtol ableitenden, um eine Sulfogruppe ärmeren β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure (engl. Patent Nr. 2614/93) zu Amidoazokörpern, welche beim Weiterdiazotiren und Kuppeln mit Resorcin zu sehr werthvollen rothen bis rothvioletten Thiodisazofarbstoffen führen. Dieselben färben Baumwolle ohne Beize an und sind durch Echtheit gegen Alkalien und vorzugsweise gegen Licht ausgezeichnet. — 24 k Dehydrothio-p-toluidin werden in bekannter Weise diazotirt, worauf man die Diazoverbindung in eine gut gekühlte, mit überschüssiger Soda versetzte Lösung von 31,9 k β_1-Amido-α_3-naphtol-$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure einfliessen lässt. Nach kurzer Zeit ist die Bildung des Zwischenproductes beendet. Man erwärmt noch auf etwa 80°, salzt aus und filtrirt. Sodann schlemmt man den Farbstoff wieder mit Wasser an, fügt 6,9 k Nitrit und die entsprechende Menge Salzsäure zu und lässt 12 Stunden in der Kälte stehen. Nach Verlauf dieser Zeit filtrirt man die entstandene Diazoverbindung ab und gibt sie zu einer mit Soda alkalisch gemachten Lösung von 11 k Resorcin. Man lässt abermals 12 Stunden stehen, erwärmt, salzt aus und isolirt den fertig gebildeten Disazofarbstoff in üblicher Weise durch Filtriren, Pressen und Trocknen. Derselbe erzeugt auf ungebeizter Baumwolle ein klares blaustichiges Roth, welches sich durch sehr grosse Echtheit gegen Alkali und Licht auszeichnet. In gleicher Weise erhält man auch die übrigen Farbstoffe, wenn man an Stelle des in obigem Beispiel verwendeten Dehydrothiotoluidins eines seiner oben genannten Analogen oder die Sulfosäuren eines dieser Derivate oder aber ein Gemenge solcher Thioproducte benutzt bezw. die β_1-Amido-α_3-naphtol-$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure durch die β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure ersetzt.

Beizenfärbende diazotirbare Monoazofarbstoffe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 86 314). Wie im Pat. 68 529 gezeigt ist, besitzen gewisse, eine freie Amidogruppe enthaltende, beizenfärbende Azofarbstoffe die werthvolle Eigenschaft, sich nach ihrer Fixirung auf der Faser mittels metallischer Beizen, ohne dass Zersetzung der gebildeten Lacke eintritt, weiter diazotiren und mit Aminen, Phenolen, Amidophenolen, deren Sulfo- oder Carbonsäuren kuppeln zu lassen, wobei bedeutend dunklere, namentlich gegen Wäsche und Seife sehr echte Färbungen erhalten werden. Es wurde nun eine Reihe neuer Azofarbstoffe aufgefunden, welche als Wollfarbstoffe, besonders unter Verwendung metallischer Beizen, werthvoll sind, zugleich aber auch, analog den im gen. Pat. beschriebenen Producten, sich vortheilhaft für Druckereizwecke eignen, da dieselben in Form ihrer Metalllacke auf der Baumwollfaser fixirt, gleichfalls direct weiter diazotirt und mit den üblichen Componenten unter Erzielung ähnlicher Effecte gekuppelt werden können. Diese neuen Farbstoffe, deren einfachster Repräsentant der Formel:



entspricht, unterscheiden sich von den bisher bekannten Analogen, den sogen. Zwischenproducten bei der Darstellung von Disazofarbstoffen, dadurch, dass sie neben der Amidogruppe eine Sulfogruppe im Naphtalinkern enthalten. — Die Gewinnung dieser Amidomonoazofarbstoffe erfolgt nach dem Verfahren des Patentes 60 494, indem man die Diazoverbindungen von aromatischen Carbonsäuren hier mit Säuren aus der Reihe der Naphtylaminsulfosäuren, Amidonaphtolsulfosäuren und Amidonaphtoläthersulfosäuren an Stelle der dort benutzten Sulfosäuren des $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalins bezw. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtols combinirt. — Werthvolle Resultate sind bis jetzt bei Verwendung der folgenden Amidobenzoësäuren erhalten worden: o-Amidobenzoësäure, m-Amidobenzoësäure, p-Amidobenzoësäure, p-Amidosalicylsäure ($COOH : OH : NH_2 = 1 : 2 : 5$) und Amido-p-oxybenzoësäure (aus p-Oxybenzoësäure durch Nitriren und Reduciren). Als zweite Componenten haben sich besonders die folgenden Sulfosäuren der Naphtalinreihe, welche die Sulfogruppen in β-Stellung enthalten, geeignet erwiesen: α-Naphtylamin-o-monosulfosäure (Patent 56 563), Clève's α-Naphtylaminmonosulfosäure β (Bull. chim. 26, 447), Clève's α-Naphtylaminmonosulfosäure ϑ (Ber. deutsch. 21, 3264), Amidonaphtolmonosulfosäure γ und α-Amido-β-naphtoläthyläther-β-monosulfosäure, welche aus β_1-Naphtol-β_3-monosulfosäure durch Aethyliren, durch weiteres Nitriren der so entstandenen β-Naphtoläthyläther-β-monosulfosäure und darauffolgendes Reduciren erhalten wird. — Die durch Kuppeln der genannten Bestandtheile gewonnenen Farbstoffe erzeugen auf gewöhnlicher Wolle gelbe oder röthlich gelbe, nur wenig unter einander differirende Färbungen, auf chromgebeizter Wolle röthlich

gelbe oder braune Töne. — Ferner sind diese Farbstoffe für den Zeugdruck von Bedeutung, da sie sich nach ihrer Fixirung auf der Baumwollfaser mittels metallischer Beizen, ohne dass eine Zersetzung der gebildeten Lacke eintritt, direct weiter diazotiren und durch Kuppeln mit Aminen, Phenolen, Amidophenolen, Amidophenoläthern, deren Sulfo- und Carbonsäuren in Disazofarbstoffe überführen lassen, welche tief braune, rothe, blaue bis schwarze Nüancen erzeugen und sehr fest auf der Faser haften, umsomehr, da in Folge der Leichtlöslichkeit der obigen einfachen Azofarbstoffe ein vollständiges Durchdringen der Faser ermöglicht wird. — Es werden z. B. 13,7 k m-Amidobenzoësäure mittels einer Lösung von 7 k Natriumnitrit in üblicher Weise diazotirt und in eine schwach essigsaure Lösung von 25 k der Clève'schen α-Naphtylaminmonosulfosäure β eingetragen. Nach mehrstündigem Stehen und schwachem Erwärmen ist die Farbstoffbildung beendigt; hierauf wird die Farbstoffsäure mittels Mineralsäuren abgeschieden, abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Die so gewonnene Paste kann direct verwendet werden. — Mit Chrom auf Baumwolle gedruckt, erzeugt dieser Farbstoff ein Gelbbraun; die so erhaltene Nüance geht beim auf einander folgenden Behandeln des bedruckten Stoffes mit einer schwach sauren Natriumnitritlösung und einer alkalischen β-Naphtollösung in ein durch seine Waschechtheit ausgezeichnetes Violettschwarz über. — Oder 15,3 k p-Amidosalicylsäure werden in bekannter Weise mittels einer Lösung von 7 k Natriumnitrit diazotirt und in eine alkalische Lösung von 24 k γ-Amidonaphtolmonosulfosäure einfliessen gelassen. Der Farbstoff, welcher sich nach kurzer Zeit abscheidet, wird abfiltrirt, ausgewaschen und direct als Paste verwendet. Unter Zusatz von Chrombeizen auf Baumwolle gedruckt, liefert derselbe ein Rothbraun, welches durch auf einander folgende Behandlung des so bedruckten Stoffes mit einer schwach sauren Natriumnitritlösung und einer alkalischen β-Naphtollösung in ein waschechtes Blauschwarz übergeht. — Die nach dem durch die vorstehenden Beispiele erläuterten Verfahren dargestellten neuen Farbstoffe liefern beim Drucken unter Verwendung chromhaltiger Druckpasten bez. nach dem Weiterdiazotiren der auf der Baumwollfaser fixirten Chromlacke durch Kuppeln mit β-Naphtol die folgenden Nüancen: siehe S. 650.

Zur Herstellung basischer Azofarbstoffe dienen nach Angabe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 88502) Basen der allgemeinen Formel

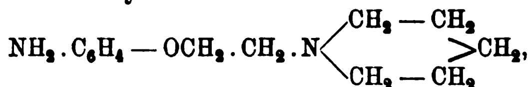


$$NH_2 - C_6H_4 - OCH_2 . CH_2 - N<^{R'}_{R''}$$

wobei unter R' und R'' Alkylgruppen der Fettreihe bez. Wasserstoff verstanden sind. Diese Basen sind im Allgemeinen dadurch charakterisirt, dass sie Derivate des Amidophenoläthyläthers darstellen und neben der an den aromatischen Kern gebundenen Amidogruppe eine Alkylamido- bez. Amidogruppe in der Aethylgruppe enthalten. Vertreter dieser neuen Basen sind z. B.: p-Amidophenol-ω-dimethylamidoäthyläther: $NH_2 - C_6H_4 - O - CH_2 . CH_2 . N(CH_3)_2$, welcher durch Condensiren von

Farbstoff aus:	In chromhaltiger Druckpaste auf Baumwollegedruckt	Als Chromlack auf der Faser weiter diazotirt und mit β-Naphtol gekuppelt
o-Amidobenzoësäure + α-Naphtylamin-o-monosulfosäure	gelblich braun	blauroth
o-Amidobenzoësäure + Clève'sche α-Naphtylaminmonosulfosäure β	rosaroth	braunroth
o-Amidobenzoësäure + Clève'sche α-Naphtylaminmonosulfosäure ϑ	bräunlich roth	braunroth
o-Amidobenzoësäure + Amidonaphtolmonosulfosäure γ	graubraun	violettschwarz
o-Amidobenzoësäure + α-Amido-β-naphtoläther-β-monosulfosäure	hellroth	violettstichig roth
m-Amidobenzoësäure + α-Naphtylamin-o-monosulfosäure	gelb	rothbraun
m-Amidobenzoësäure + Clève'sche α-Naphtylaminmonosulfosäure β	gelbbraun	violettschwarz
m-Amidobenzoësäure + Clève'sche α-Naphtylaminmonosulfosäure ϑ	gelbbraun	violettschwarz
m-Amidobenzoësäure + Amidonaphtolmonosulfosäure γ	braun	violett bis dunkelrothbraun
m-Amidobenzoësäure + α-Amido-β-Naphtoläther-β-monosulfosäure	bräunlich roth	blauschwarz
p-Amidobenzoësäure + α-Naphtylamin-o-monosulfosäure	braungelb	rothstichig dunkelbraun
p-Amidobenzoësäure + Clève'sche α-Naphtylaminmonosulfosäure β	braun	violett bis violettschwarz

p-Nitrophenol-β-bromäthyläther mit Dimethylamin und nachheriges Reduciren gewonnen werden kann; p-Amidophenol-ω amidoäthyläther: $NH_2 - C_6H_4 - OCH_2CH_2NH_2$, welcher sich durch Einwirkung von p-Nitrophenolkalium auf Bromäthylamin und darauffolgendes Reduciren der so gebildeten Nitroverbindung darstellen lässt; o-Amidophenol-ω-pentamethylenamidoäthyläther:



$$NH_2 . C_6H_4 - OCH_2 . CH_2 . N\left\langle \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} \right\rangle CH_2,$$

der durch Condensiren von o-Nitrophenol-β-bromäthyläther mit Piperidin und darauffolgendes Reduciren der zunächst entstandenen Nitroverbindung erhalten werden kann. — Das Verfahren zur Darstellung der neuen Farbstoffe besteht im Allgemeinen darin, dass man diese Basen diazotirt und die so erhaltenen Diazoproducte mit primären Aminen der Benzol- bez. Naphtalinreihe, mit Naphtölen oder Dioxynaphtalinen combinirt. — Zur Darstellung eines basischen braungelben Azofarbstoffes werden 1,8 k p-Amidophenol-ω-dimethylamidoäthyläther mit 0,7 k Nitrit in salzsaurer wässeriger Lösung in bekannter Weise diazotirt. Zu der so erhaltenen Diazolösung setzt man eine wässerige Lösung von 1,57 k salzsaurem

p-Xylidin und dann überschüssiges essigsaures Natrium hinzu. Die Farbstoffbildung beginnt alsbald und wird durch schwaches Erwärmen unterstützt. Der erhaltene Farbstoff kann direct ausgesalzen werden, oder es kann zunächst die freie Farbbase mit Alkalien gefällt, dann abfiltrirt und in das salzsaure Salz, den Farbstoff, übergeführt werden. Auf tannirter Baumwolle erzeugt derselbe bräunlich gelbe Töne. — Aehnliche Farbstoffe werden erhalten, indem man einerseits an Stelle des p-Amidophenol-ω dimethylamidoäthyläthers analoge Basen des obigen Typus, wie z. B. p-Amidophenol-ω-pentamethylenamidoäthyläther: $H_2N — C_6H_4 . O — CH_2 . CH_2 . N . C_5H_{10}$, verwendet, oder wenn man andererseits das p-Xylidin durch andere primäre Basen der Benzolreihe ersetzt. — Zur Darstellung eines basischen gelbbraunen Azofarbstoffes werden 2,08 k m-Amidophenol-ω-diäthylamidoäthyläther mit 0,7 k Nitrit in salzsaurer Lösung auf bekannte Weise diazotirt. Die Diazolösung lässt man in eine wässerige Lösung von 1,79 k salzsaurem β-Naphtylamin einfliessen und befördert durch Zusatz von essigsaurem Natrium die Farbstoffbildung. Der Farbstoff wird schliesslich ausgesalzen. Derselbe färbt tannirte Baumwolle in gelbbraunen Tönen. — Zu ähnlichen Farbstoffen gelangt man, wenn einerseits an Stelle von m-Amidophenol-ω diäthylamidoäthyläther analoge Basen von obigem Typus verwendet werden, oder wenn man das dort benutzte β Naphtylamin durch α-Naphtylamin oder auch durch α- bez. β-Naphtol ersetzt. Bei Anwendung von Naphtol an zweiter Stelle erhält man rothorange färbende Azofarbstoffe. — Zur Darstellung eines basischen rothen Azofarbstoffes werden 1,52 k p-Amidophenol-ω-amidoäthyläther in saurer Lösung mittels 0,7 k Nitrit diazotirt. Die erhaltene Diazolösung lässt man in eine mit Soda versetzte Lösung von 1,8 k β Naphtolnatrium einfliessen. Die rothe Farbbase, welche in rothen Flocken ausfällt, wird nach beendigter Kuppelung abfiltrirt, ausgewaschen und in verdünnter heisser Salzsäure gelöst. Aus der salzsauren Lösung wird der Farbstoff schliesslich durch Kochsalz oder überschüssige Säure als salzsaures Salz ausgefällt. Derselbe färbt tannirte Baumwolle in scharlachrothen klaren und echten Tönen an. — Aehnliche Farbstoffe werden erhalten, wenn man den im letzten Beispiele benutzten p-Amidophenol-exo-amidoäthyläther durch seine Homologen, z. B. den aus p-Nitro-m-kresol ($NO_2 : CH_3 : OH = 1 : 2 : 4$) erhältlichen Amidokresoläther bez. analoge Verbindungen ersetzt. (Vgl. Z. angew. 1896, 635.)

Direct ziehende Azofarbstoffe erhalten dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 84 991) mittels $\alpha_1 \beta_2$-Dioxynaphtalin-β_3-sulfosäure. Durch Verschmelzen der β_1-Naphtylamin-$\alpha_3 \beta_4$-disulfosäure mit Alkalien gelangt man zu einer Amidonaphtolmonosulfosäure, welche die Constitution einer β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure besitzt und durch Erhitzen mit verdünnten Alkalien, Wasser oder verdünnten Säuren in die β_3-Sulfosäure des $\alpha_1 \beta_2$-Dioxynaphtalins (Naphtoresorcins) übergeführt werden kann. Diese neue Dioxysäure, welche auch aus der mit der vorgenannten Amidonaphtolsulfosäure isomeren m-Amidonaphtolsulfosäure

mit der OH-Gruppe in β_1- und der Amidogruppe in α_2-Stellung erhalten werden kann, eignet sich in vorzüglicher Weise zur Darstellung von direct ziehenden Azofarbstoffen, welche sich durch grosse Klarheit ihrer Nüance und Lichtechtheit auszeichnen. Von den entsprechenden Farbstoffen, welche mit Hilfe der bisher zur Farbstoffdarstellung benutzten Dioxynaphtalinsulfosäuren erhalten werden, unterscheiden sich die mittels der $\alpha_1 \beta_2$-Dioxynaphtalin-β_3-sulfosäure darstellbaren Disazofarbstoffe in charakteristischer Weise durch die Nüancen. Während nämlich mit jenen Farbstoffen nur violette bis blaue Töne erhalten werden, erzeugen die neuen Farbstoffe rothviolette bis bläulichrothe, theilweise dem Farbton des „Erika“ sehr nahekommende Nüancen. — Das Verfahren zur Darstellung dieser Farbstoffe besteht im Wesentlichen darin, dass man 1 Mol. der Tetrazoverbindung eines p-Diamins in ätzalkalischer oder sodaalkalischer Lösung mit 2 Mol. der neuen Säure vereinigt. — Zur Herstellung des Farbstoffes aus 1 Mol. Benzidin und 2 Mol. $\alpha_1 \beta_2$-Dioxynaphtalin-β_3-sulfosäure lässt man eine aus 18,4 k Benzidin erhaltene Lösung von Tetrazodiphenyl in eine mit einem Ueberschuss von Natronlauge versetzte Lösung von 48 k $\alpha_1 \beta_2$-Dioxynaphtalin-β_3-sulfosäure einfliessen. Die Farbstoffbildung erfolgt sofort und ist in kurzer Zeit beendigt. Man fällt den Farbstoff durch Zusatz von Essigsäure und Kochsalz, filtrirt, presst und trocknet. Er erzeugt auf ungebeizter Baumwolle, mit Potasche ausgefärbt, ein klares, blaustichiges Roth. — In der gleichen Weise erhält man auch die analogen Farbstoffe; man braucht nur in obigem Beispiele Benzidin durch die correspondirende Menge eines anderen p-Diamins zu ersetzen. Unter den letzteren werden mit besonderem Vortheil noch die folgenden verwendet: Diamidophenyltolyl, Tolidin, Diamidoalkyloxydiphenyl, Diamidodiphenoläther, Diamidodiphenylenoxyd, Diamidostilbendisulfosäure und p-Phenylendiamin (auf dem Umwege über das p-Amidoacetanilid oder p-Nitranilin). — Auch die mit Hilfe dieser p-Diamine darstellbaren Farbstoffe erzeugen auf ungebeizter Baumwolle rothe bis violette, durch ihre Lichtechtheit ausgezeichnete Nüancen.

Nach dem Zusatzpat. 86100 wird die aus der „Gelbsäure“ (Pat. 79054) dargestellte $\alpha_1 \beta_2$-Dioxynaphtalin-β_4-sulfosäure verwendet. 1 Th. Gelbsäure bez. ein saures Salz dieser Säure wird in einem im Oelbade sitzenden Autoclaven mit 5 Th. 5proc. Schwefelsäure 4 Stunden lang auf 210° (Temperatur im Oel) erhitzt. Alsdann wird gekalkt, vom Gyps abfiltrirt, das im Filtrate enthaltene Kalksalz der Monosulfosäure durch Soda in das Natriumsalz übergeführt und dessen Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure zum Syrup eingedampft. Nach längerer Zeit ist die ganze Masse steif geworden von auskrystallisirten kleinen Warzen, die abgesaugt werden. Sie stellen das saure Natriumsalz der neuen Naphtoresorcinmonosulfosäure dar. — 24,4 k Dianisidin werden in bekannter Weise diazotirt und die erhaltene Lösung von Tetrazodiphenoläther in eine mit Natronlauge im Ueberschuss versetzte Lösung von 52,4 k des sauren Natriumsalzes der $\alpha_1 \beta_2$-Dioxynaphtalin-β_4-sulfosäure

einfliessen gelassen. Die Farbstoffbildung, welche sofort beginnt, ist nach 24 Stunden beendet. Man isolirt durch Zusatz von Essigsäure und Kochsalz, filtrirt, presst und trocknet. Der so erhaltene Disazofarbstoff erzeugt im potaschealkalischen Bade gefärbt auf Baumwolle sehr klare und lichtechte rothviolette Töne. — In der gleichen Weise werden auch die analogen Farbstoffe erhalten durch Ersatz des im obigen Beispiele verwendeten Dianisidins durch die äquivalente Menge eines anderen p-Diamins.

Polyazofarbstoffe aus Trioxynaphtalinsulfosäure derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 87583). Nach Pat. 80464 erhält man dadurch eine einheitliche Trioxynaphtalinsulfosäure, dass man die durch Weitersulfiren von Naphtalin-$\beta_1 \beta_3$-disulfosäure erhältliche Naphtalintetrasulfosäure oder die durch Verschmelzen dieser Tetrasulfosäure mit Alkalien unter 200 bez. 250° erhältlichen Säuren, die isomeren α-Naphtoltrisulfosäuren bez. die isomeren Dioxynaphtalindisulfosäuren oder die Salze der genannten Säuren mit Alkalien bei Temperaturen über 260° verschmilzt. Diese Trioxynaphtalinmonosulfosäure besitzt die Fähigkeit, sich mit 2 Mol. einer Diazoverbindung combiniren zu lassen. — Statt 2 Mol. einer Diazoverbindung kann man auf 1 Mol. der Trioxynaphtalinsulfosäure auch 2 Mol. einer Diazoazoverbindung oder 1 Mol. einer Tetrazoverbindung des Benzidins bez. seiner Analogen oder 2 Mol. eines Zwischenproductes einwirken lassen, welches entsteht durch Kuppelung der Tetrazoverbindung des Benzidins bez. seiner Analogen mit 1 Mol. eines Amins, Diamins, Phenols, Amidophenols, Amidophenoläthers der Benzol- oder Naphtalinreihe bez. einer Sulfo- oder Carbonsäure eines dieser Derivate. Man gelangt auf diese Weise zu sog. einfachen Polyazofarbstoffen aus der Trioxynaphtalinsulfosäure. Da die Kuppelung der 2 Mol. aber nicht gleichzeitig erfolgt, sondern nach einander, so kann man auch zunächst nur 1 Mol. einer der genannten Diazo- bez. Diazoazoverbindungen oder Zwischenproducte mit der Trioxynaphtalinsulfosäure combiniren und auf die erhaltenen Zwischenkörper nach deren Isolirung oder auch, ohne sie abzuscheiden, sodann ein weiteres Molecül derselben Diazo- bez. Diazoazoverbindung oder des gleichen Zwischenproductes einwirken lassen. Aus dem gleichen Grunde ist man auch leicht im Stande, bei Verwendung zweier verschiedener Diazo- bez. Diazoazoverbindungen oder Zwischenproducte sog. gemischte Combinationen darzustellen. Man kann solche gemischte Polyazofarbstoffe der Trioxynaphtalinsulfosäure ferner auch in der Weise erhalten, dass man 1 Mol. einer Diazoverbindung und 1 Mol. einer Diazoazoverbindung oder 1 Mol. einer Diazoverbindung und 1 Mol. eines Zwischenproductes oder 1 Mol. einer Diazoazoverbindung und 1 Mol. eines Zwischenproductes in beliebiger Reihenfolge zur Einwirkung gelangen lässt. — Die Kuppelung der genannten Verbindungen mit der Trioxynaphtalinsulfosäure geschieht zweckmässig in essigsaurer Lösung (bei Gegenwart von Natriumacetat). Man gelangt auf diese Weise zu gelbrothen, violetten, braunen bis schwarzen sehr wasch- und lichtechten Farbstoffen, die auf gebeizte

und ungebeizte Wolle ziehen und sich, soweit Tetrazoverbindungen bez. Zwischenproducte aus denselben oder Diazoverbindungen des Dehydrothiotoluidins und seiner Analogen zur Verwendung gelangen, auch für ungebeizte Baumwolle verwenden lassen. — Man diazotirt 10 k Anilin mit 7 k Natriumnitrit und 25 k Salzsäure und lässt die so erhaltene Diazobenzollösung in eine durch Zusatz von Essigsäure sauer gehaltene Lösung von 30 k saurem trioxynaphtalinmonosulfosaurem Kali und 20 k essigsaurem Natron einfliessen. Der Zwischenkörper entsteht sofort und ist entweder gelöst oder als rothgelber Niederschlag ausgefallen. Nach Zusatz von 20 k Diazosulfanilsäure lässt man das Gemisch 12 Stunden stehen, worauf der fertige gemischte Farbstoff, der sich als dunkelbrauner Niederschlag abgesetzt hat, abfiltrirt, gepresst und getrocknet wird. Derselbe färbt Wolle in saurem Bade gelbbraun. Die Färbungen sind sehr licht- und waschecht. — Derselbe Farbstoff wird auch erhalten, wenn man die Trioxynaphtalinmonosulfosäure zunächst mit der diazotirten Sulfanilsäure und dann mit Diazobenzol zu gleichen Molecülen combinirt. — Ersetzt man in vorstehendem Beispiele die dort benutzten Diazoverbindungen durch andere von Aminen oder Amidophenolen, Amidophenoläthern, Amidocarbonsäuren oder Amidosulfosäuren der Benzol- oder Naphtalinreihe derivirende Diazoproducte, wobei man zwei verschiedene oder zwei gleiche Diazoverbindungen zur Einwirkung gelangen lassen kann, so erhält man die analogen Farbstoffe, welche sämmtlich sehr wasch- und lichtechte Nüancen liefern. — In gleicher Weise lassen sich auch die übrigen oben angeführten Combinationen erhalten, man braucht nur an Stelle der Diazoverbindungen 2 Mol. der gleichen oder zweier verschiedener Diazoazoverbindungen oder Zwischenproducte zu verwenden oder zwei verschiedene der genannten, Diazogruppen enthaltenden Combinationen auf die Trioxynaphtalinsulfosäure einwirken zu lassen. — Bei Verwendung derjenigen Diazokörper, welche sich vom Benzidin und seinen Analogen oder von Dehydrothiotoluidin oder dessen Analogen ableiten, gelangt man zu Farbstoffen, die sich besonders noch zum Färben der nicht gebeizten Baumwollfaser eignen, da sie zu dieser eine sehr grosse Verwandtschaft besitzen. In allen Fällen erhält man Farbstoffe, die nicht nur sehr waschechte, sondern auch sehr lichtechte Nüancen erzeugen. — Eine 10 k Anilin entsprechende Lösung von Diazobenzol lässt man zu einer essigsauren Lösung von 30 k saurem trioxynaphtalinmonosulfosaurem Kali und 20 k essigsaurem Natron laufen, darauf fügt man das Zwischenproduct aus 18,4 k Benzidin und 13,8 k Salicylsäure hinzu und lässt 24 Stunden stehen. Darauf wird filtrirt und getrocknet. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle braun. Die Färbungen sind ausnehmend licht- und waschecht. — Die Darstellung des Farbstoffes lässt sich auch in umgekehrter Reihenfolge bewirken. Nach folgender Methode erfolgt die Farbstoffbildung am schnellsten: Auf den Farbstoff aus 10 k Anilin und 30 k trioxynaphtalinmonosulfosaurem Kali lässt man die Tetrazoverbindung aus 18,4 k Benzidin einwirken. Nach Bildung des Zwischenproductes trägt man dasselbe in

eine Lösung von 13,8 k Salicylsäure in überschüssiger Natronlauge ein. Die Farbstoffbildung ist in kurzer Zeit beendet. Durch Zusatz von Essigsäure wird der Farbstoff gefällt. Derselbe wird in bekannter Weise isolirt und getrocknet. (Vgl. Z. angew. 1896, 447.)

Tetrazofarbstoffe. Dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 85 389) haben gefunden, dass die in Pat. 59 523 bez. 53 799 genannten Farbstoffe sich vortheilhaft durch die mit der $\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-monosulfosäure erhaltenen ersetzen lassen. Die so erhaltenen Farbstoffe zeichnen sich durch hervorragende Echtheit gegen Wäsche und Walke aus. Man lässt z. B. die Tetrazoverbindung von 18,4 k Benzidin in eine gut gekühlte sodaalkalische Lösung von 13,8 k Salicylsäure einlaufen. Nach ungefähr 6 Stunden ist die Bildung des Zwischenproductes gewöhnlich beendet. Hierauf lässt man eine sodaalkalische Lösung von 23,9 k $\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure zufliessen. Nach zwölfstündigem Rühren erwärmt man auf etwa 90°, salzt aus, filtrirt, schlämmt wieder mit wenig Wasser an, setzt 6,9 k Natriumnitrit in concentrirter wässeriger Lösung zu und lässt dann unter Kühlung einen Ueberschuss von Salzsäure zulaufen. Nach 12 Stunden filtrirt man die Diazoverbindung ab und gibt sie zu einer sodaalkalischen Lösung von 23,9 k $\beta_1\,\alpha_3$-Amidonaphtol-β_4-sulfosäure. Nach 12 Stunden ist der Trisazofarbstoff fertig gebildet und kann nach dem Erwärmen auf 90° durch Aussalzen, Pressen und Trocknen isolirt werden. Derselbe färbt Baumwolle ohne Beize braunschwarz. (Vgl. Z. angew. 1896, 173.)

Substantive Azofarbstoffe aus Benzidin und Amidonaphtoldisulfosäure derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 89 910). Lässt man auf die α_1-Naphtylamin-$\alpha_2\,\alpha_4$-disulfosäure des Pat. 40 571 rauchende Schwefelsäure oder deren Ersatzmittel einwirken, so erhält man einen Körper, der das innere Anhydrid einer α-Naphtylamintrisulfosäure darstellt und der wegen seiner nahen Beziehung zu den Sultonen mit dem Namen Naphtsultamdisulfosäure bezeichnet wird. Dieses Product zeigt aber gegenüber den Sultonen die Eigenschaft, sehr widerstandsfähig gegen gewisse Reagentien zu sein und von Alkalien und verdünnten Säuren auch beim Kochen nicht verändert zu werden. Dagegen wird durch Schmelzen mit Alkalien der Ring gelöst und es entsteht eine $\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtoldisulfosäure, welche von den bisher bekannten Amidonaphtolsulfosäuren verschieden ist und die Sulfogruppen in α_2 und β_1 besitzt (vgl. Pat. 80 668). — Nach Pat. 82 966 lässt sich diese neue Amidonaphtoldisulfosäure, welche kurz als Amidonaphtoldisulfosäure S bezeichnet werden soll, zur Darstellung von symmetrischen Disazofarbstoffen verwenden, welche Baumwolle ohne Beize in blauvioletten bis blauen Tönen anfärben. Es wurde nun ausserdem beobachtet, dass sich die Amidonaphtoldisulfosäure S auch zu gleichen Molecülen mit den Tetrazoverbindungen der p-Diamine unter Bildung von Zwischenproducten combiniren lässt, die in Folge des Vorhandenseins einer freien Diazogruppe befähigt sind, sich mit einem weiteren Molecül eines Amins, Phenols, Amidophenols, Amidophenoläthers bez.

der Sulfo- oder Carbonsäure einer dieser Verbindungen zu vereinigen. Man gelangt so zu gemischten Disazofarbstoffen der Amidonaphtoldisulfosäure S, die sich vor den entsprechenden, mit Hilfe anderer Amidonaphtolsulfosäuren darstellbaren gemischten Disazofarbstoffen durch die mehr nach blau bez. grün gehende Nüance, sowie durch die Schönheit und Echtheit der Farbtöne auszeichnen. Diese neuen gemischten Farbstoffe besitzen ausserdem noch die werthvolle Eigenschaft, sich in Substanz wie auf der Faser weiter diazotiren und mit beliebigen Farbstoffcomponenten vereinigen zu lassen. — Das Verfahren zur Darstellung dieser unsymmetrischen Combinationen besteht im Allgemeinen darin, dass man die Tetrazoverbindungen der zur Darstellung von Disazofarbstoffen benutzten Diamine entweder zuerst mit 1 Mol. der Amidonaphtoldisulfosäure S kuppelt und dann das erhaltene Zwischenproduct mit Aminen, Phenolen, Amidophenolen, Amidophenoläthern der Benzol- oder Naphtalinreihe bez. deren Sulfo- oder Carbonsäuren combinirt oder die Tetrazoverbindungen zuerst mit 1 Mol. der letztgenannten Componenten verbindet und auf die erhaltenen Zwischenproducte 1 Mol. der neuen Säure einwirken lässt. — Man lässt z. B. eine 24,4 k Dianisidin entsprechende Lösung von Tetrazodiphenoläther unter gutem Umrühren in eine mit Natriumacetat im Ueberschuss versetzte Auflösung von 34,1 k des sauren Natriumsalzes der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtoldisulfosäure S allmählich bei 0° einfliessen. Nach kurzer Zeit ist das Zwischenproduct fertig gebildet. Man fügt nun eine sodaalkalische Lösung von 30 k α_1-naphtol-α_2-sulfosaurem Natron zu. Man erwärmt, gibt Kochsalz zu, filtrirt den abgeschiedenen Farbstoff und presst ihn. Derselbe liefert auf ungebeizter Baumwolle grünblaue Töne. — Statt Dianisidin kann man im vorstehenden Beispiele auch Benzidin oder Tolidin verwenden; ebenso kann man die α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure ersetzen durch die nachstehend aufgeführten Phenole, Amine, Amidophenole und Sulfosäuren dieser Componenten; endlich lässt sich, wie schon oben gesagt, auch die Reihenfolge der Kuppelung umkehren, d. h. man kann auch zuerst die α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure oder einen anderen von den genannten Farbstoffbestandtheilen mit der Tetrazoverbindung kuppeln und die erhaltenen Zwischenproducte mit 1 Mol. der neuen Säure combiniren. — In folgender Tabelle (siehe S. 657) sind für die nach dem vorliegenden Verfahren erhaltenen Farbstoffe die Nüancen angegeben.

Baumwolle direct färbende Polyazofarbstoffe mittels $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 84658). Im Anschluss an Pat. 84292 (J. 1895, 710) können noch zahlreiche ähnliche Farbstoffe hergestellt werden. (Vgl. Z. angew. 1896, 86.)

Baumwolle direct färbende Disazofarbstoffe derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 86450). Aehnlich den Pat. 68237 u. 70983 stellt auch bei diesen Farbstoffen eine Diamidobase den Träger der vorzüglichen Eigenschaften dar, während die damit verbundenen Componenten erst in zweiter Linie bestimmend wirken. Eigenthümlich

			Farbstoff aus:	Nüance:
1.			$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure	blau
2.			$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	blau
3.			β_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure (γ)	blau
4.	Benzidin +		$\beta_1\beta_3$-Dioxynaphtalin	violettblau
5.			$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-sulfosäure	grünblau
6.			β-Naphtol	violett
7.			α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure	violettblau
8.			$\beta_1\beta_4$-Amidonaphtol	violett
9.			$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure	grünblau
10.			$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	grünblau
11.			β_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure (γ)	grünblau
12.	Tolidin +		$\beta_1\beta_3$-Dioxynaphtalin	violettblau
13.		$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure +	$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-sulfosäure	grünblau
14.			β-Naphtol	violettblau
15.			α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure	blau
16.			$\beta_1\beta_4$-Amidonaphtol	blauviolett
17.			$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure	grünblau
18.			$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	grünblau
19.			β_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure (γ)	grünblau
20.			$\beta_1\beta_3$-Dioxynaphtalin	grünblau
21.	Dianisidin +		$\beta_1\beta_4$-Dioxynaphtalin	blau
22.			$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-sulfosäure	grünblau
23.			β-Naphtol	blau
24.			α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure	grünblau
25.			$\beta_1\beta_4$-Amidonaphtol	blau

ist allen diesen Basen ein die beiden amidirten Benzolkerne verknüpfendes Ringsystem. Bei den Basen der genannten Patente ist es der Benzimidazolring, der die beiden amidirten Benzolkerne verbindet, hier der Azimidobenzolring. Zur Darstellung des Diamidophenylazimidobenzols geht man vom unsymmetrischen Dinitrodiphenylamin aus (Ber. deutsch. 3, 128; u. 9, 977). Die der Amidogruppe benachbarte Nitrogruppe dieses Körpers lässt sich bei geeigneter alkalischer Reduction leicht reduciren, wobei ein Nitroamidodiphenylamin vom Schmelzp. 116° entsteht. Lässt man auf die Salze dieser Base salpetrige Säure einwirken, so erhält man glatt ein Nitrophenylazimidobenzol vom Schmelzp. 167°, indem das primär entstandene Diazohydrat sofort Wasser abspaltet unter Schliessung des äusserst beständigen Azimidobenzolringes. Dieses Nitrophenylazimidobenzol lässt sich in Schwefelsäure gelöst leicht weiter nitriren und dann an beiden Nitrogruppen reduciren, wobei man das bei 153° im wasserfreien Zustande schmelzende Diamidophenylazimidobenzol erhält. — Die Farbstoffe aus Diamidophenylazimidobenzol haben im Allgemeinen grosse Aehnlichkeit mit denen aus der Imidazolbase; sie theilen mit jenen die leichte Löslichkeit in Wasser, die Echtheit gegen die Wirkung des Lichtes und der Seife, die geringe Säureempfindlichkeit. Sie übertreffen sie indessen noch in der Reinheit und Ausgiebigkeit der Färbungen, sowie auch in der Affinität zur Faser, insofern als die Farbbäder nahezu gänzlich erschöpft werden. Ueberdies haben sie die ganz besonders schätzenswerthe Eigenschaft, gemischte Gewebe, wie Halbwolle und Halbseide, sehr gleichmässig anzufärben. — Das Diamidophenylazimido-

benzol lässt sich leicht in eine sehr lösliche Tetrazoverbindung verwandeln und dann mit den üblichen Azofarbstoffcomponenten zu einfachen oder gemischten Farbstoffen vereinigen. Es ist ebenso wie das Benzidin befähigt, in saurer Lösung mit den üblichen Componenten Zwischenproducte zu bilden, die dann weiter gekuppelt werden können. Als Componenten kommen in Betracht die Phenole, Naphtole und deren Sulfo- und Carbonsäuren, dann die Amine und Amidonaphtole und deren Sulfo- und Sulfocarbonsäuren. Die mit Amidonaphtolsulfosäuren hergestellten Farbstoffe lassen sich auf der Faser nach dem Diazotiren mit Aminen und Phenolen zu fast absolut walkechten tiefen Nüancen entwickeln. — 22,5 Th. Diamidophenylazimidobenzol werden unter Zusatz von 72 Th. 30proc. Salzsäure in so viel Wasser gelöst, dass eine 10proc. Lösung entsteht und dann bei 0 bis 5° mit einer conc. Lösung von 14 Th. Nitrit mit 50 Th. Wasser diazotirt. Die Tetrazoverbindung lässt man bei etwa 10° in eine Lösung von 49 Th. Naphtionat in etwa 1000 Th. Wasser einlaufen, die mit Soda bis zum Schlusse alkalisch gehalten wird. Die Combination beginnt sofort und ist in etwa 12 Stunden beendet; man erwärmt auf 60 bis 70° und fällt den Farbstoff mit Kochsalz aus. Derselbe färbt Baumwolle im Seifenbade direct feurig rothorange. — An Stelle der Naphtionsäure obigen Beispiels kann eine andere Naphtylaminsulfosäure, z. B. β-Naphtylamin-β-sulfosäure von Brönner oder β-Naphtylaminsulfosäure F treten; man erhält dann mehr gelbstichige Nüancen. — Die wie oben beschrieben aus 22,5 Th. Diamidophenylazimidobenzol hergestellte Tetrazoverbindung lässt man unter Rühren und Kühlung in eine Lösung von 28 Th. Salicylsäure und 30 Th. calc. Soda in etwa 1000 Th. Wasser einlaufen. Der Farbstoff fällt schon während der Operation aus und lässt sich leicht isoliren. Er färbt ungebeizte Baumwolle gelb. — Setzt man an Stelle der Salicylsäure obigen Beispiels die äquivalente Menge von o-Kresotinsäure, so erhält man ebenfalls einen gelben Farbstoff. Ein bordeauxbrauner Farbstoff entsteht bei der Verwendung der äquivalenten Menge von Nigrotinsäure des Pat. 67 000. — Ein blaurother Farbstoff entsteht bei Verwendung von 2 Mol. α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure Nevile und Winther. Die Schäffer'sche β-Naphtolsulfosäure erzeugt einen orange Farbstoff u. s. w.

Haltbare Diazoverbindungen derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 85 387). Das seit einigen Jahren in Aufnahme gekommene Verfahren, Azofarbstoffe aus ihren Bestandtheilen durch Kuppelung auf der Faser zu erzeugen, zählt unter den zur Zeit bekannten Druck- und Färbeverfahren schon jetzt mit zu den wichtigsten, doch hat es noch nicht die Bedeutung erlangen können, welche ihm eigentlich mit Rücksicht auf die Schönheit und Echtheit der mit seiner Hilfe gewonnenen Färbungen zukommt, weil seine Entwickelung und durchgreifende Verbreitung durch einen Umstand, wenn nicht verhindert, doch wesentlich gehemmt wird. Da die zur Erzeugung der fraglichen Farbstoffe nöthigen Diazoverbindungen wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit nicht in fertiger Form bezogen werden können, so stellt das Verfahren an den Färber oder

Drucker die Forderung, sich seine Diazolösungen, und zwar jeweils vor dem Gebrauch selbst darzustellen, und diese umständliche und für den Färber vielfach schwierige Arbeit ist es, welche eine günstigere Entwickelung des Verfahrens erschwert. Es wurde daher schon lange als eine Aufgabe der Technik betrachtet, die Diazoverbindungen in eine haltbare versandfähige Form zu bringen, um sie dem Färber und Drucker in fertigem Zustande liefern zu können. Es wurde nun gefunden, dass in Gegenwart überschüssiger Mineralsäure, d. h. von mehr Säure, als zur Diazotirung nothwendig ist, die Diazoverbindungen eine solche Beständigkeit erhalten, dass sie ohne wesentliche Zersetzung anhaltend einer Temperatur bis etwa 45° ausgesetzt und so eingeengt bezw. zur Trockne verdampft werden können. Auf solche Weise gelangt man zu Diazoverbindungen in concentrirter oder fester Form, welche sehr beständig sind, sich gut wieder in Wasser lösen und deren Lösungen ohne Weiteres in der üblichen Weise zur Herstellung des Farbstoffes auf der Faser benutzt werden können. Die in der Entzündlichkeit der Diazoverbindungen liegende Gefahr beseitigt oder vermindert man, indem man dieselben mit unverbrennlichen Mitteln, wie Schwefelsäure, Thonerde oder Natriumsulfat, mischt, oder diese Zusätze gleich von vornherein der einzudampfenden Lösung beigibt. — Die noch nicht völlig zur Trockne verdampften Diazolösungen, d. h. die, welche in Teig- oder Syrupform zur Verwendung kommen sollen, sind zwar an sich nicht entzündlich, aber auch hier ist die Beimengung eines solchen Verdünnungsmittels geboten, damit auch im Falle des etwaigen Eintrocknens die Entzündbarkeit die Grenzen des Ungefährlichen nicht überschreitet. Die zur Syrupconsistenz eingeengten Diazolösungen können auch in der Weise in eine trockene pulverige Form gebracht werden, dass man sie mit einer entsprechenden Menge eines Wassers aufsaugenden Mittels, wie wasserfreiem Natronsulfat oder gebranntem Alaun, vermischt. — Die Darstellung der Diazoverbindung des p-Nitranilins kann schon mit einem geringen Säureüberschuss, etwa 5 Proc. über die theoretische Menge, bewirkt werden, und eine so zubereitete Lösung erfüllt, frisch zur Farbstofffabrikation verwendet, als Diazoverbindung vollständig ihren Zweck. Ein Aufbewahren derselben ist aber nicht möglich, denn schon nach kurzem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur stellt sich unter Abscheidung eines schmutzig gelben Niederschlages theilweise Zersetzung ein, die bei erhöhter Temperatur schnell zunimmt. Wenn aber sofort nach der Zubereitung mit einem grösseren Ueberschuss von Säure (etwa 50 Proc. der theoretischen Menge) versetzt oder dieser Ueberschuss schon von vornherein bei der Diazotirung zugegeben wird, so zeigt sie nun auch bei erhöhter Temperatur eine verhältnissmässig lange Beständigkeit, welche ein Eindampfen derselben gestattet. Es werden 14 k p-Nitranilin mit 7 k Nitrit und 17 k Schwefelsäure, 66°, nach dem üblichen Verfahren, aber in möglichst concentrirter wässeriger Lösung diazotirt. Die Diazolösung wird filtrirt und in einem Vacuumapparat aus Blei oder Kupfer, zweckmässig bei einer 45° nicht übersteigenden Temperatur, eingeengt; die Masse wird am besten, wenn

die Concentration bis Syrup- oder Teigform vorgeschritten ist, aus dem Apparat herausgenommen und mit der gleichen Gewichtsmenge an wasserfreiem Natriumsulfat oder gebranntem Alaun vermischt, wodurch sie in Gestalt eines trockenen Pulvers erhalten wird, oder es wird die Diazolösung gleich mit 50 k Natrium- bezw. 15 k Thonerdesulfat versetzt und damit zur Trockne verdampft. Der in der Vorschrift gegebene Ueberschuss an Schwefelsäure kann auch durch Salzsäure ersetzt oder in Form von sauren Salzen, wie Natriumbisulfat oder schwefelsaurer Thonerde, zugeführt werden. Diese Salze scheinen für die Beständigkeit der Diazolösung besonders günstig zu wirken. — Oder es werden 25 k Dianisidin mit 14 k Nitrit und 35 k Schwefelsäure, 66°, nach dem üblichen Verfahren in möglichst concentrirter wässeriger Lösung diazotirt und die Diazolösung nach dem Filtriren im Vacuumverdampfapparat unter Zusatz von 60 k Thonerdesulfat eingedampft, mit der Vorsicht, dass die Temperatur von 45° thunlichst nicht überschritten wird. Im übrigen wird ganz so wie beim p-Nitranilin verfahren. — Eine weitere Reihe von Beispielen findet sich nachstehend in tabellarischer Form aufgeführt:

Amin		Nitrit	Schwefelsäure 66° B.	Salzsäure 22° B.	Zusätze	
p-Toluidin	107 g	76 g	120 g	—	Aluminiumsulfat	100 g
o-Anisidin	123 g	76 g	120 g	—	„	100 g
3 Nitrotoluidine je .	152 g	76 g	120 g	—	„	150 g
Nitrophenetidin . .	182 g	76 g	120 g	—	„	100 g
Benzidin	184 g	152 g	240 g	—	„	180 g
„	184 g	152 g	—	500 g	Aluminiumchlorid	150 g
„	184 g	152 g	—	500 g	Magnesiumchlorid	120 g
Tolidin	212 g	152 g	240 g	—	Aluminiumsulfat	200 g
„	212 g	152 g	—	500 g	Aluminiumchlorid	180 g
Dianisidin	244 g	152 g	300 g	—	Kupfersulfat . .	250 g
„	244 g	152 g	—	500 g	Kupferchlorid .	200 g
Diphenetidin . . .	272 g	152 g	300 g	—	Zinksulfat . . .	250 g
Mononitrobenzidin .	229 g	152 g	300 g	—	Aluminiumsulfat	200 g
Mononitro-o-tolidin .	257 g	152 g	300 g	—	„	200 g
Dinitro-o-tolidin . .	302 g	152 g	300 g	—	„	200 g
α-Naphtidin . . .	284 g	152 g	—	500 g	Aluminiumchlorid	200 g
Di-p-amido-m-nitro-triphenylmethan .	160 g	76 g	120 g	—	Aluminiumsulfat	100 g
m-Nitrophenyl-di-p-amidoditolylmethan	174 g	76 g	120 g	—	„	100 g
p-Nitrophenyl-di-p-amidoditolylmethan	174 g	76 g	120 g	—	„	100 g

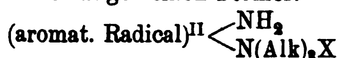
In vorstehenden Beispielen beträgt der Ueberschuss an Säure über die zur Diazotirung theoretisch erforderliche Menge Säure bei:

120 g	Schwefelsäure	66° B. .	17,6 g
240 g	„	66° B. .	35,2 g
300 g	„	66° B. .	95,2 g
500 g	Salzsäure	22° B. .	26,2 g

Die möglichst concentrirt dargestellten Diazo- bezw. Tetrazolösungen werden nach erfolgtem Zusatz der anorganischen Salze im Vacuum bei

35 bis 45° bis zur Trockne eingedampft. Die in Wasser leicht löslichen Producte liefern mit β-Naphtol gekuppelt die entsprechenden unlöslichen Azofarbstoffe.

Azofarbstoffe aus Amidoammoniumbasen derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 87 257). Durch Kuppelung von diazotirten Amidoammoniumbasen der allgemeinen Formel:



$$\text{(aromat. Radical)}^{II} <^{NH_2}_{N(Alk)_3X}$$

mit Aminen oder Phenolen gelangt man zu werthvollen basischen Azofarbstoffen; sie können auf tannirte Baumwolle gefärbt werden und zeigen nicht die Säureempfindlichkeit der gewöhnlichen basischen Azofarbstoffe. — Amidoammoniumbasen können auf verschiedene Weise dargestellt werden, z. B. durch Reduction von Nitroammoniumbasen oder Azoammoniumbasen oder auch durch Alkyliren von Diaminen, in denen eine Amidogruppe vor der Alkylirung, wie in den Acidyl-, Alkyliden- oder Azoderivaten, geschützt ist, und nachfolgende Regeneration jener Amidogruppe. — Die in den folgenden Beispielen verwendeten Amidoammoniumbasen, nämlich m-Amidophenyltrimethylammonium, m-Amidodimethyläthylammonium, m-Amido-p-methylphenyltrimethylammonium, sind aus den entsprechenden Nitroderivaten durch Reduction gewonnen worden. Die Nitroderivate werden durch Alkyliren von aromatischen Nitrobasen, z. B. m-Nitranilin, m-Nitrodimethylanilin, m-Nitro-p-toluidin, oder auch durch Nitriren der aromatischen Ammoniumbasen, z. B. Phenyltrimethylammonium, erhalten. 20 k m-Nitrophenyltrimethylammoniumchlorid (Ber. deutsch. 19, 1940) werden mit 50 *l* Wasser und 50 k Salzsäure versetzt und allmählich 20 k Zinkspäne eingetragen; die Reduction verläuft rasch und aus der Lösung scheidet sich bei genügender Concentration das Zinkdoppelsalz des m-Amidophenyltrimethylammoniumchlorids aus. — Ganz in der gleichen Weise kann man die anderen vorgenannten Amidoammoniumbasen aus den entsprechenden Nitroverbindungen gewinnen. — Die Chloride und Bromide der Nitroammoniumbasen sind meist leicht krystallisirende Verbindungen. Die mineralsauren Salze der Amidoammoniumbasen sind in Wasser leicht löslich, ihre Zinkchloriddoppelsalze krystallisiren gut und können benutzt werden, um die Basen aus den Lösungen abzuscheiden. Zur Gewinnung der neuen Farbstoffe wird 1 k Chlorzinkdoppelsalz oder die äquivalente Menge eines anderen Salzes des m-Amidophenyltrimethylammoniums in 10 *l* Wasser gelöst und durch Zusatz von 0,7 k conc. Salzsäure und 0,195 k Nitrit diazotirt; die Diazolösung lässt man einfliessen in eine schwach essigsaure Suspension von β-Naphtol. Die gelbrothe Lösung scheidet auf Zusatz von Kochsalz oder Chlorzink den Farbstoff ab. Derselbe stellt getrocknet ein gelbrothes Pulver vor. — Mischt man die wie vorstehend hergestellte Diazolösung mit einer wässerigen Lösung von 0,31 k Resorcin, so entsteht binnen kurzer Zeit ein Brei von rothgelben Kryställchen eines Monoazofarbstoffes. (Vgl. Z. angew. 1896, 363.)

Nach dem Zusatzpat. 87 584 sind noch hergestellt:

m-Amidophenyltrimethylammonium m-Amidophenyldimethyläthylammonium m-Amido-p-methylphenyltrimethylammonium p-Amidophenyltrimethylammonium	diazotirt und gekuppelt mit	$\beta_1\beta_2$-Dioxynaphtalin, m-Toluylendiamin
p-Amidophenyltrimethylammonium	diazotirt und gekuppelt mit	β-Naphtol, m-Phenylendiamin, 1 oder $^1/_2$ Mol. Resorcin.

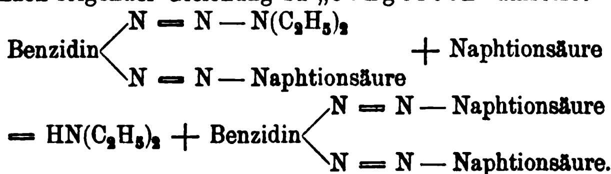
Das bisher noch nicht beschriebene p-Amidophenyltrimethylammonium kann man darstellen durch Umsetzung von Benzyliden-p-Amidodimethylanilin mit Jodmethyl; das entstehende Jodmethylat bildet in Alkohol fast unlösliche weisse Blättchen; durch Säuren, z. B. Salzsäure, wird aus der Verbindung Benzaldehyd abgespalten; das entstehende p-Amidophenyltrimethylammoniumchlorid ist in Wasser sehr leicht löslich und bildet farblose Prismen; es vereinigt sich mit Chlorzink zu einem gut krystallisirenden Zinkdoppelsalz. Die Darstellung der Azofarbstoffe aus der p-Amidophenyltrimethylammoniumbase erfolgt ebenso, wie es im Hauptpat. für die isomere Base beschrieben wurde; die Farbstoffe aus der p-Verbindung unterscheiden sich nicht merklich von den aus der m-Verbindung erhaltenen. Die neuen Farbstoffe sind ebenfalls rothgelbe bis rothbraune wasserlösliche Pulver, die auf tanningebeizte Baumwolle in eben solchen Tönen färben. (Vgl. Z. angew. 1896, 477.)

Nach dem Zusatzpat. 87 585 hat sich gezeigt, dass man solche Ammoniumazofarbstoffe auch herstellen kann, indem man die Reihenfolge der Reactionen umkehrt und also die Amidoazofarbstoffe herstellt, die man nachher durch Umsetzung mit Alkylhalogenen in Ammoniumazofarbstoffe umwandelt. Man kann dies Verfahren anwenden, um Oxyazofarbstoffe, die eine Amidogruppe enthalten, in die entsprechenden Ammoniumazofarbstoffe umzuwandeln. — p-Dimethylamidobenzolazo-β-naphtol, ein schwarzblaues, aus Toluol krystallisirbares, in Wasser unlösliches Pulver, das durch Kuppelung von diazotirtem Dimethyl-p-phenylendiamin mit β-Naphtol herzustellen ist, wird mit Jodmethyl unter Druck auf 90 bis 100° erwärmt; die vorher dunkelblaue Masse wird so in ein orangegelbes wasserlösliches Product umgewandelt, welches das Jodid des Ammoniumazofarbstoffes darstellt. Das demselben entsprechende Chlorid ist in Wasser sehr leicht löslich. — Durch Umsetzung des diazotirten Dimethyl-p-phenylendiamins mit Resorcin entsteht das p-Dimethylamidobenzol-azo-resorcin, ein schwarzes, in Wasser unlösliches Pulver; in Benzol gelöst und mit der entsprechenden Menge Jodmethyl gekocht, liefert es das Jodid des Ammoniumazofarbstoffes, das, aus heissem Wasser krystallisirt, orangegelbe Krystalle vorstellt. Das entsprechende Chlorid ist in Wasser sehr leicht löslich. Die beiden genannten Farbstoffe färben die tanningebeizte Faser in orangen bez. gelben Tönen, die säureecht sind. — p-Diäthylamidobenzol-azo-$\beta_1\beta_2$-Dioxynaphtalin, ein schwarzes, blauglänzendes Pulver, das in Wasser, Alkalien, Säuren

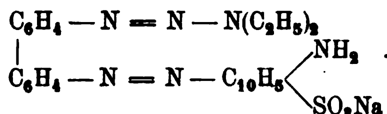
unlöslich ist und aus Alkohol oder Benzol krystallisirt werden kann, wurde dargestellt aus diazotirtem Diäthyl-p-phenylendiamin mit $\beta_1 \beta_2$-Dioxynaphtalin; erwärmt man die Verbindung mit Jodmethyl unter Druck auf etwa 100°, so entsteht das Jodid des Ammoniumazofarbstoffes, das, aus Wasser krystallisirt, violettbraunglänzende Krystalle bildet. Das aus demselben dargestellte Chlorid bildet ein braunes Pulver, das in heissem Wasser mit brauner Farbe löslich, in Alkohol dagegen unlöslich ist; der Farbstoff färbt tannirte Baumwolle echt gelbbraun. — Die so dargestellten Ammoniumazofarbstoffe sind identisch mit denjenigen, die man durch Kuppelung der betreffenden diazotirten Amidoammoniumbasen erhalten kann; es sind also die Alkylirungsproducte aus:

Dimethylamidobenzol-p-azo-β-naphtol,	identisch mit den Kuppelungsproducten aus dem diazotirten p-Amidotrimethyl-phenylammonium	mit β-Naphtol,
" " " resorcin		" Resorcin,
" " " $\beta_1\beta_2$-Dioxy-naphtalin		" $\beta_1\beta_2$-Dioxy-naphtalin.

Substantive Baumwollazofarbstoffe. Dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 87 616) haben gefunden, dass die Tetrazodiphenyldialkylamide des Pat. 79 727 die Fähigkeit besitzen, sich mit den Sulfosäuren aromatischer Amine, Phenole und Amidophenole zu Azofarbstoffen zu verbinden, welche die ungebeizte Baumwollfaser im alkalischen Bade seif- und lichtecht färben. 9,2 k Benzidin (1 Mol.) werden in 22 k Salzsäure 22° B. (4 Mol.) und 250 bis 300 *l* Wasser gelöst. In bekannter Weise wird unter Eiskühlung mit 7 k Nitrit (2 Mol.), gelöst in wenig Wasser, diazotirt. Nach vollzogener Diazotirung werden 5,5 k salzsaures Diäthylamin (1 Mol.), gelöst in etwa 15 *l* Wasser, hinzugefügt. Nach sorgfältiger Mischung beider Lösungen lässt man das Gemenge in eine Lösung von 10 k Soda einfliessen. Es entsteht das im Pat. 79 727 beschriebene Tetrazodiphenyldiäthylamid, welches sich zum Theil als orangegelber Niederschlag abscheidet, zum Theil gelöst bleibt. Nach vollzogener Vereinigung lässt man das Reactionsgemisch in eine Lösung von 12,5 k Naphtionat (1 Mol.) einfliessen. Die Farbstoffbildung beginnt sofort und ist nach kurzer Zeit beendet; der neue Farbstoff scheidet sich als rother, in kaltem Wasser wenig löslicher Niederschlag aus. Er wird filtrirt, dann zum Zwecke der Reinigung nochmals in heissem Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, mit Kochsalz gefällt und der nunmehr reine Farbstoff filtrirt, gepresst und getrocknet. Bei der Darstellung des Farbstoffes ist ein Ueberschuss von Naphtionsäure zu vermeiden, da der fertige Farbstoff sich mit einem zweiten Molecül der letzteren in der Wärme nach folgender Gleichung zu „Congoroth" umsetzt:



Der neue Farbstoff löst sich in heissem Wasser ziemlich leicht mit rothgelber Farbe; Essigsäure und verdünnte Mineralsäure erzeugen in der Lösung einen rothbraunen Niederschlag. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit blauer Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser in Rothbraun umschlägt. — Dem Farbstoff kommt die nachstehende Constitutionsformel zu:



Ersetzt man in obigem Beispiele das Benzidin durch Tolidin oder Dianisidin, das Diäthylamin durch Dimethylamin, die Naphtionsäure durch andere Naphtylamin- bez. durch Naphtol- oder Amidonaphtolsulfosäuren, so gelangt man zu einer Reihe von Farbstoffen, welche alle in ihrem chemischen Verhalten mit dem beschriebenen im Wesentlichen übereinstimmen und ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade roth, violett, blau bis schwarzblau färben. (Vgl. Z. angew. 1896, 484.)

Diamidoazoverbindungen derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 88013). Bekanntlich werden durch directe Nitrirung von p-Amidoazokörpern Nitrirungsproducte erhalten, welche bei der Reduction chrysoidinartige Diamidokörper geben, d. h. solche, welche die beiden Amidogruppen in einem aromatischen Kern enthalten. Wird dagegen die Amidogruppe der Amidoazokörper durch einen Acidyl- oder durch den Benzylidenrest (im letzteren Falle unter Benutzung des Pat. 72173) geschützt, so tritt bei der Nitrirung die Nitrogruppe in den anderen aromatischen Kern in Parastellung zur Azogruppe ein. Durch Reduction und Spaltung wird aus dem Nitroproduct die p-p-Diamidoazoverbindung gewonnen.

Trisazofarbstoffe derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 88391). Die Dioxynaphtalinmonosulfosäure S des Pat. 67829 besitzt die Fähigkeit, sich mit 2 Mol. einer Diazoverbindung oder je 1 Mol. zweier verschiedener Diazoverbindungen zu vereinigen. Verwendet man nun bei der Kuppelung der genannten Dioxynaphtalinmonosulfosäure S statt eines zweiten Mol. Diazoverbindung 1 Mol. einer Tetrazoverbindung und kuppelt die so erhaltenen, noch weiter kuppelungsfähigen Körper mit Basen, Phenolen, Naphtolen, sowie deren Sulfo- und Carbonsäuren, so erhält man neue Trisazofarbstoffe von werthvollen Eigenschaften. Die Darstellung der zur Verwendung gelangenden Monoazofarbstoffe aus Dioxynaphtalinmonosulfosäure S erfolgt nach dem Verfahren der Patente 54116 bez. 73551. Diese Farbstoffe färben Wolle und Baumwolle und zeichnen sich vor den im Handel befindlichen direct färbenden Baumwollfarbstoffen durch grössere Seif- und Luftechtheit aus. Diejenigen Combinationen, welche in der zweiten Kuppelungssubstanz eine diazotirbare Amidogruppe haben, liefern, auf der Faser weiter diazotirt, mit Entwicklern, wie Phenol, Resorcin, α- und β-Naphtol, m-Phenylendiamin, Chrysoidin, Amidonaphtoläther, violette bis tiefschwarze Nüancen von

ganz hervorragender Seifechtheit. Ferner sind diese Farbstoffe vermöge der zwei in Peristellung befindlichen Hydroxylgruppen der Dioxynaphtalinsulfosäure befähigt, mit Metallbeizen Verbindungen zu bilden, wodurch die Widerstandsfähigkeit der Färbungen gegen kochende Alkalien wesentlich vergrössert wird. — 1 Mol. dioxynaphtalinmonosulfosaures Natron S wird mit etwa 3 Mol. Soda (Aetzalkali, Ammonik u. dgl.) in Wasser zu einer 10- bis 15proc. Lösung gelöst, hierauf bei niederer Temperatur mit 1 Mol. Diazonaphtionsäure versetzt und etwa 6 Stunden gerührt. Nach dieser Zeit versetzt man mit etwa 4 Mol. Soda (Aetzalkali, Ammoniak u. dgl.) in wenig Wasser gelöst und fügt dann 1 Mol. Tetrazoverbindung aus Benzidin bei 0° hinzu. Nach 1 bis 2 Stunden ist das Zwischenproduct fertig gebildet und wird zu einer Lösung von 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure H und etwa 2 bis 3 Mol. Soda (Aetzalkali, Ammoniak u. dgl.) in wenig Wasser gelöst, unter gutem Rühren eingegossen. Nach 12 Stunden ist die Farbstoffbildung beendigt und wird der Farbstoff dann auf gewöhnliche Weise isolirt und gereinigt. Man kann auch, nachdem der Monoazofarbstoff fertig gebildet ist, erst 1 Mol. Tetrazoverbindung aus Benzidin mit 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure H combiniren und dieses Zwischenproduct auf den fertigen Monoazofarbstoff einwirken lassen. Ebenso kommt man zu diesen Farbstoffen, indem man in alkalischer Lösung die Tetrazoverbindung aus 1 Mol. Benzidin nach einander combinirt mit 1 Mol. Dioxynaphtalinmonosulfosäure S und 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure H und auf diesen fertigen Farbstoff ebenfalls in alkalischer Lösung 1 Mol. diazotirte Naphtionsäure einwirken lässt. — An Stelle des im Beispiel angeführten Benzidins kann eine äquivalente Menge Tolidin, Dianisidin, Diphenetidin u. dgl., an Stelle der Naphtionsäure jede andere diazotirbare und kuppelungsfähige Substanz und an Stelle der Amidonaphtoldisulfosäure H irgend eine andere Amidosäure, ein Amin, Phenol, Naphtol, deren Carbon- oder Sulfosäuren u. dgl. treten. (Vgl. Z. angew. 1896, 634.)

Im Zusatzpat. 89 346 werden noch eine grosse Anzahl derartiger Farbstoffe aufgezählt. (Vgl. Z. angew. 1896, 737.)

Zur Darstellung gelber bis rother Azofarbstoffe lassen dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 89 091) die schwer lösliche Diazoverbindung der m-Nitranilinsulfosäure des Pat. 86 097 je nach Wahl der Componente in saurer oder alkalischer Lösung auf Oxy- oder Amidoderivate der Benzol- oder Naphtalinreihe oder Sulfo- und Carbonsäuren von solchen einwirken. 2,18 k m-Nitranilinsulfosäure werden mit 1,2 k Salzsäure und der nöthigen Menge Wasser zu einer dünnen Paste verrührt und bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in eine Lösung von 0,69 k Natriumnitrit zufliessen gelassen. Die so gebildete Diazoverbindung lässt man zu 2,39 k Amidonaphtolsulfosäure G fliessen, welche mit Wasser zu einem dünnen Brei verrührt worden ist. Sofort färbt sich die Flüssigkeit intensiv roth. Nach längerem Rühren wird der Farbstoff durch Neutralisiren der Lösung mit Soda in das Natronsalz übergeführt und dieses durch Kochsalz in üblicher Weise abgeschieden.

In getrockneter Form stellt der Farbstoff ein braunes Pulver dar, welches sich in Wasser leicht mit schöner rother Farbe löst. Er färbt Wolle blaustichig roth, egalisirt gut auf der Faser und die Färbung ist sehr alkalibeständig. (Vgl. Z. angew. 1896, 674.)

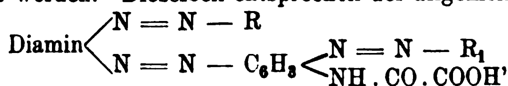
Direct färbende Polyazofarbstoffe aus Chromotropsäure derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 89 285). Wenn man bei Pat. 59 161 an Stelle eines zweiten Mol. Diazoverbindung 1 Mol. einer Tetrazoverbindung einwirken lässt und die so entstehenden Zwischenkörper, welche noch die Eigenschaften einer Diazoverbindung besitzen, mit kuppelungsfähigen Basen, Phenolen, Naphtolen, sowie deren Carbon- und Sulfosäuren zusammenbringt, erhält man neue Trisazofarbstoffe von grossem technischen Werth. Bei der Darstellung dieser Farbstoffe kann man auf dreierlei Weise verfahren: 1. indem man das Zwischenproduct aus der Tetrazolösung und dem Chromotrop-Azofarbstoff (erhalten nach dem Verfahren des Pat. 69 095 aus Chromotropsäure und einer Diazoverbindung) herstellt und auf dieses die letzte Kuppelungssubstanz (Amin, Phenol, Naphtol oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren) einwirken lässt, oder 2. indem man das Zwischenproduct aus der Tetrazolösung und dem Amin, Phenol u. dgl. (bei Verwendung von Amidonaphtolsulfosäure G und Amidonaphtoldisulfosäure H unter Benutzung der Verfahren der Patente 57 857 bez. 70 201) darstellt und dieses Zwischenproduct mit dem einfachen Chromotropsäureazofarbstoff weiter kuppelt; 3. kann man auf die eine oder die andere Weise den Tetrazofarbstoff aus der Tetrazolösung, der Chromotropsäure und dem Amin, Phenol, Naphtol u. dgl. darstellen und auf diesen 1 Mol. einer Diazoverbindung einwirken lassen, die dann in die bereits einmal gekuppelte Chromotropsäure eingreift. Für die dritte Darstellungsweise kommen nur diejenigen Trisazofarbstoffe in Betracht, welche als zweite Kuppelungssubstanz ein Amin, Phenol, Naphtol u. dgl. enthalten, das sich nur mit einer Diazoverbindung kuppeln lässt. — Die neuen Farbstoffe färben Baumwolle direct und zeichnen sich vor den im Handel befindlichen Baumwollfarbstoffen durch grössere Seife- und Lichtechtheit aus. Diejenigen Combinationen, welche als zweite Kuppelungssubstanz eine diazotirbare Amidoverbindung enthalten, liefern, auf der Faser weiter diazotirt, mit den gewöhnlichen Entwicklern violette bis tiefschwarze Nüancen von ganz hervorragender Seifechtheit. — Die mit 30 k Soda versetzte Lösung des nach dem Verfahren des Pat. 69 095 dargestellten Monoazofarbstoffes aus diazotirten 9,3 k Anilin und der entsprechenden Menge Chromotropsäure wird bei niederer Temperatur unter gutem Rühren in eine Tetrazolösung aus 18,4 k Benzidin gegossen (oder man lässt die Tetrazolösung in die mit Soda versetzte Lösung des Monoazofarbstoffes fliessen, auch kann man die Lösung der Soda nachträglich zum Gemisch der Tetrazolösung mit der Lösung des Monoazofarbstoffes zusetzen). Es bildet sich hierbei ein dunkelviolett gefärbtes Zwischenproduct, das sich zum Theil ausscheidet. Wenn die Bildung des Zwischenproductes beendet, lässt man 14 k Salicylsäure, mit 20 k Soda in der nöthigen Menge Wasser gelöst, zufliessen

(oder man gibt das Zwischenproduct in die Lösung der Salicylsäure). Nach zwölfstündigem Rühren ist die Farbstoffbildung beendigt und der Farbstoff wird auf die gewöhnliche Weise isolirt und gereinigt. — 13,8 k Salicylsäure werden mit 40 k Soda in der nöthigen Menge Wasser gelöst und diese Lösung unter gutem Rühren in eine Tetrazolösung aus 18,4 k Benzidin eingegossen. Es bildet sich ein gelbbraunes, fast unlösliches Zwischenproduct. Unter kräftigem Rühren lässt man in die Aufschwemmung des Zwischenkörpers die mit 10 k Soda versetzte Lösung des aus diazotirten 9,3 k Anilin und der entsprechenden Menge Chromotropsäure nach dem Verfahren des Pat. 69 095 gebildeten Monoazofarbstoffes zufliessen. — In die aus 18,4 k Benzidin hergestellte Tetrazolösung lässt man die mit 30 k Soda in der nöthigen Menge Wasser gelösten 36,4 k chromotropsaures Natron einfliessen und gibt, wenn die Bildung des Zwischenkörpers beendet, 14 k Salicylsäure, mit 20 k Soda in der nöthigen Menge Wasser gelöst, hinzu. Hierbei bildet sich der braunviolette gemischte Tetrazofarbstoff, welcher die Flüssigkeit zu einem Brei verdickt. Man lässt nun nach mehrstündigem Rühren die Lösung von diazotirtem 9,3 k Anilin hinzufliessen, wobei sich der gewünschte Trisazofarbstoff bildet. An Stelle des Benzidins kann eine entsprechende Menge Tolidin, Dianisidin u. dgl., an Stelle des Anilins jedes andere Amin, welches eine kuppelungsfähige Diazoverbindung liefert, und an Stelle der Salicylsäure irgend ein anderes Phenol, Amin, Naphtol oder deren Carbon- oder Sulfosäuren treten. (Vgl. Z. angew. 1896, 735.)

Beständige Chlorzinkdoppelsalze der Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen von Amidoazoverbindungen. Dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 89 437) haben gefunden, dass die Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen von Amidoazo- und Diamidoazokörpern mit Chlorzink Doppelsalze bilden können, welche durch ihre gute Haltbarkeit für die technische Verwendung in der Färberei und Lackfabrikation geeignet erscheinen. — 2100 g Amidoazobenzol werden mit 750 g Nitrit und 5 *l* Wasser feinst vermahlen und die erhaltene Nitritpaste eingetragen in die auf 25° warme Mischung von 4 *l* Salzsäure 22° B. und 13 *l* Wasser. — Nach erfolgter Diazotirung wird filtrirt und das Filtrat mit 700 g Chlorzink (kryst.), gelöst in 2 *l* Wasser, versetzt. — Man filtrirt den entstandenen krystallinischen Niederschlag ab, presst aus und trocknet den Presskuchen. Das erhaltene Chlorzinkdoppelsalz bildet kleine braune Krystalle, welche auch nach dem Trocknen in Wasser leicht löslich sind. — 848 g p-Amidobenzolazo-α-naphtylamin werden mit 520 g Nitrit und 1800 cc Wasser feinst vermahlen und die erhaltene Nitritpaste portionenweise in die Mischung von 1280 cc Salzsäure 22° B., 2400 cc Wasser und 4800 g Eis eingetragen. Nach erfolgter Diazotirung und nach Verschwinden des entstandenen Schaumes wird filtrirt und die Diazoverbindung mittels 400 g einer Chlorzinklösung (1 Th. Chlorzink + 2 Th. Wasser) ausgefällt, der braune krystallinische Niederschlag abfiltrirt und ausgepresst.

Braune substantive Polyazofarbstoffe derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 89911). Lässt man auf einen Monoazofarbstoff des Phenols in alkalischer Lösung 1 Mol. diazotirtes Benzidin oder einen Abkömmling desselben einwirken, so greift die eine der beiden Diazogruppen in Orthostellung zum Hydroxyl des Phenolazofarbstoffes ein und es bildet sich ein Zwischenproduct, welches die Fähigkeit besitzt, sich mit Amidonaphtolsulfosäuren zu werthvollen Trisazofarbstoffen vereinigen zu lassen. Die auf diese Weise gewonnenen Trisazofarbstoffe zeichnen sich vor den entsprechenden Disazofarbstoffen, d. h. vor denen, bei welchen das Phenol nur einmal, und zwar direct mit dem Tetrazokörper verkuppelt ist, durch grössere Spül- und Seifechtheit aus. Bemerkenswerth ist, dass man bei der Darstellung der neuen Farbstoffe nicht den umgekehrten Weg einschlagen kann, indem man zuerst das Zwischenproduct aus Tetrazoverbindung und Amidonaphtolsulfosäure herstellt und dieses dann mit dem Phenolmonoazofarbstoff weiter vereinigt; die freie Diazogruppe dieser Zwischenproducte aus Tetrazoverbindung und Amidonaphtolsulfosäure vermag nicht mehr in das Phenol einzugreifen, wenn dieses bereits in Parastellung zum Hydroxyl eine Azogruppe enthält. — Man lässt z. B. in eine auf die übliche Weise bereitete Tetrazoverbindung aus 1,84 k Benzidin eine Lösung von 2,48 k Naphtalin-α-azo-Phenol, 0,4 k Aetznatron und 2,5 k Soda in der nöthigen Menge Wasser unter kräftigem Rühren zufliessen; es bildet sich sofort ein Zwischenproduct von dunkelbrauner Farbe, welches vollkommen unlöslich ist. Wenn in der Flüssigkeit kein Tetrazodiphenyl mehr nachweisbar ist, lässt man eine Lösung von 3,3 k amidonaphtoldisulfosaurem Natron des Patentes 53 023 und 2 k Soda in der erforderlichen Menge Wasser hinzufliessen. Die dunkelbraune Farbe des Zwischenproductes geht jetzt allmählich in eine rothbraune über, indem sich der gewünschte Farbstoff bildet; dieser bleibt jedoch vollständig ungelöst. Nach mehrstündigem Rühren erwärmt man noch einige Zeit auf 50 bis 60° und filtrirt den Niederschlag ab. Der Farbstoff bildet getrocknet ein schwarzes metallisch glänzendes Pulver, welches in kaltem Wasser wenig, in heissem jedoch bei Abwesenheit von fällenden Salzen ziemlich löslich ist. Baumwolle färbt er violettstichig braun an.

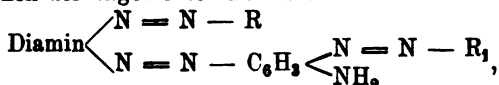
Darstellung von Polyazofarbstoffen mittels m-Phenylen- bez. Toluylenoxaminsäure des Farbwerk Friedrichsfeld, P. Remy (D. R. P. Nr. 86 791). Die Farbstoffe, welche aus einem Diamin (Benzidin, Tolidin, Dianisidin), 1 Mol. einer Amido- oder Phenolsulfosäure und 1 Mol. m-Phenylen- bezw. Toluylenoxaminsäure erhältlich sind, können durch Diazotiren der in den Oxaminsäuren vorhandenen freien Amidogruppe und Binden mit einem Amin oder Phenol oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren in neue, werthvolle Farbstoffe übergeführt werden. Dieselben entsprechen der allgemeinen Formel:



$$\text{Diamin}\begin{cases} N = N - R \\ N = N - C_6H_3 \begin{cases} N = N - R_1 \\ NH.CO.COOH \end{cases} \end{cases}$$

in welcher R eine Amido- oder Phenolsulfosäure, R_1 ein Amin oder Phenol oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren bezeichnet. — 72,8 k des Farbstoffes, welcher aus 1 Mol. Dianisidin, 1 Mol. m-Toluylenoxaminsäure und 1 Mol. α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure entsteht, wird in etwa 20 hl Wasser gelöst und unter Kühlung in bekannter Weise mit 7 k Nitrit und 30 k Salzsäure (20° B.) diazotirt. Die nach etwa halbstündigem Rühren fertig gebildete Diazoverbindung fügt man zu einer Lösung von 12,2 k m-Toluylendiamin und etwa 30 k calcinirter Soda, die gleichfalls gekühlt wird. Man rührt nun noch eine Zeit lang, lässt bis zum anderen Tage unter zeitweiligem Rühren stehen, erwärmt auf etwa 40 bis 50°, lässt noch einige Stunden stehen und fällt schliesslich den Farbstoff mit verdünnter Säure oder mit Kochsalz aus; im ersten Falle erhält man die leicht in ein Alkalisalz überführbare freie Farbsäure, in letzterem das leicht lösliche Natronsalz. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle blauschwarz. — 66,7 k des Farbstoffes, welcher aus 1 Mol. Benzidin, 1 Mol. Naphtionsäure und 1 Mol. m-Toluylenoxaminsäure entsteht, wird in etwa 15 hl Wasser gelöst, gekühlt und mit 7 k Nitrit und 30 k Salzsäure (20° B.) diazotirt. Man rührt $^1/_2$ Stunde und fügt die entstandene Diazoverbindung zu einer Lösung von 17,3 k Sulfanilsäure und etwa 25 k Soda in etwa 3 hl Wasser. Die weitere Behandlung ist dieselbe wie im 1. Beispiel. Der Farbstoff färbt ungebeizte B a u m w o l l e direct braun.

Ferneres Pat. Nr. 86 792. Wenn man in obigen Polyazofarbstoffen die freie Amidogruppe der Oxaminsäure wiederum diazotirt und mit einem Amin oder Phenol oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren gekuppelt wird, während einiger Stunden am Rückflusskühler mit verdünnter Säure behandelt, so wird der Oxalsäurerest abgespalten und es entstehen neue Farbstoffe, welche sich gut auf ungebeizter Baumwolle fixiren lassen und hervorragende Säure- und Alkaliechtheit, sowie gute Wasch- und Lichtechtheit aufweisen. Alle diese Farbstoffe lassen sich auf der Faser weiter diazotiren und kuppeln und wird hierdurch die Wasch- und Lichtechtheit noch bedeutend erhöht. Die auf diese Weise herstellbaren Farbstoffe entsprechen der allgemeinen Formel:



$$\text{Diamin}\begin{cases} N = N - R \\ N = N - C_6H_3 < \begin{matrix} N = N - R_1 \\ NH_2 \end{matrix} \end{cases},$$

in welcher R eine Amido- oder Phenolsulfosäure, R_1 ein Amin oder Phenol oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren bezeichnet. — Es sei z. B. R eine Amidosulfosäure, R_1 gleichfalls eine Amidosulfosäure, und zwar hier = R. Der Farbstoff aus 1 Mol. Benzidin, 1 Mol. Naphtionsäure, 1 Mol. Toluylenoxaminsäure und 1 Mol. Naphtionsäure wird mit verdünnter Salzsäure einige Stunden am Rückflusskühler gekocht. Es entsteht ein schweres, feines Pulver, welches die freie Farbsäure darstellt. Dasselbe wird abfiltrirt, gut ausgewaschen und getrocknet und kann in diesem Zustande sofort zum Färben benutzt werden, indem man es unter Zusatz von etwas Alkali, in welchem es sehr leicht löslich ist, in Lösung

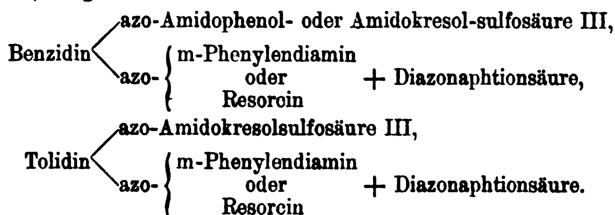
bringt. Eine event. Umwandlung der Farbsäure in das Natronsalz bietet keine Schwierigkeiten. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle blauroth. (Vgl. Z. angew. 1896, 332.)

Zur Darstellung violettblauer basischer Farbstoffe werden nach Farbwerk Mühlheim vorm. Leonhardt & Cp. (D.R.P. Nr. 86 706) 7,8 k salzaures o-Amido-p-kresol mit 22 k salzsaurem Benzolazo-α-naphtylamin und 50 *l* Spiritus unter Rückfluss längere Zeit gekocht, bis die ursprünglich rothe Lösung violett geworden und der Azokörper verschwunden ist. Der Farbstoff krystallisirt grösstentheils aus und wird durch Abfiltriren und Auspressen gewonnen. Er ist identisch mit dem Farbstoff aus Naphtochinondichlorimid und Amidokresol. (Vgl. Z. angew. 1896, 306.)

Trisazofarbstoffe lassen sich nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 86 198) dadurch herstellen, dass man auf die aus 1 Mol. einer Diazonaphtolsulfosäure mit 1 Mol. einer Amidonaphtolsulfosäure in saurer oder alkalischer Lösung erhaltenen Farbstoffe 1 Mol. einer Tetrazoverbindung einwirken lässt. 23,9 k Amidonaphtolsulfosäure γ werden in 5 hl Wasser vertheilt, mit 25 k concentrirter Salzsäure angesäuert und mit der Lösung von 7 k Nitrit diazotirt. Die Diazoverbindung lässt man zu der Lösung von 34,2 k Amidonaphtoldisulfosäure H (saures Natriumsalz) in 5 hl Wasser und der berechneten Menge essigsaurem Natron fliessen. Nach beendeter Kuppelung wird mit Soda alkalisch gemacht und die Tetrazoverbindung von 18,4 k Benzidin eingetragen. Nach wenigen Stunden ist die Farbstoffbildung beendet. Man wärmt an und salzt den gebildeten Farbstoff aus. — In diesem Beispiel kann einerseits die Amidonaphtolsulfosäure γ durch die Amidonaphtoldisulfosäure H, die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure, die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure, die Amidonaphtolsulfosäure S, die Amidonaphtoldisulfosäure S, die Amidonaphtoldisulfosäure D (Patent 80 668) und durch die beim Sulfiren des $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtols entstehenden Sulfosäuren (Patent 62 289), andererseits die Amidonaphtoldisulfosäure H durch die Amidonaphtolsulfosäure γ, die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure, die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure, die Amidonaphtolsulfosäure S, die Amidonaphtoldisulfosäure S, die Amidonaphtoldisulfosäure D (Patent 80 668) und durch die beim Sulfiren des $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtols entstehenden Sulfosäuren (Patent 62 289) ersetzt werden. — An Stelle des Benzidins können die anderen üblichen p-Diamine verwendet werden, doch haben diese auf die Aenderung der Nüance des Farbstoffes geringen Einfluss. Die nach diesem Verfahren dargestelllen Farbstoffe färben Baumwolle ohne Beize, Wolle in saurem oder Salzbade. Sie erzeugen graublaue bis blauschwarze Nüancen und sind durch hervorragende Echtheit ausgezeichnet. Da sämmtliche Farbstoffe noch eine freie Amidogruppe besitzen, so lassen sie sich entweder in Substanz oder auf der Faser diazotiren.

Corinth- und bordeauxrothe Trisazofarbstoffe. Nach K. Oehler (D. R. P. Nr. 86 009) sind nach dem Verfahren des Patentes 71 182 noch die folgenden Trisazofarbstoffe aus gemischten

Congofarbstoffen, welche Amidophenol- oder Amidokresolsulfosäure III enthalten, dargestellt worden:



Die Amidokresolsulfosäure III ist diejenige Säure, welche nach dem Verfahren des Patentes 74 111 aus p-Toluidindisulfosäure entsteht. — Bezüglich der Herstellung dieser Farbstoffe kann auf das im Hauptpatent angeführte Beispiel hingewiesen werden. Die Farbstoffe liefern auf ungebeizte Baumwolle corinth- und bordeauxrothe Nüancen. (Vgl. Z. angew. 1896, 278.)

Gelber Farbstoff aus Toluylendiaminsulfosäure entspr. Pat. 51 662 nach K. Oehler (D. R. P. Nr. 89 940). 11,2 Th. des Natronsalzes der Toluylendiaminsulfosäure ($CH_3 : NH_2 : SO_3H : NH_2 = 1:2:4:6$) werden zusammen mit 6,9 Th. Natriumnitrit in etwa 500 Th. eiskaltem Wasser gelöst. Diese Lösung lässt man in eine sehr stark verdünnte, durch Eis abgekühlte Salzsäure einlaufen, welche 50 Th. Salzsäure von $22^1/_2{}^0$ B. enthält. Nach dem Verschwinden der salpetrigen Säure giesst man die Flüssigkeit in eine Auflösung von 15,5 Th. Nitro-m-phenylendiamin in der berechneten Menge stark verdünnter Salzsäure. Sofort beginnt die Abscheidung eines orangefarbigen Niederschlags. Nach 24 Stunden wird bis zum Kochen erwärmt, die Farbstoffsäure durch Zusatz von 35 Th. Soda in das Natronsalz übergeführt und dieses ausgesalzen. Nach dem Trocknen bildet der Farbstoff ein hellbraunes Pulver, dessen wässerige Lösung gelb erscheint und, mit Säuren versetzt, einen gelatinösen gelben Niederschlag liefert. Auf die angegebene Weise dargestellt, färbt der Farbstoff ungebeizte Baumwolle rein gelb, während der in essigsaurer Lösung hergestellte Farbstoff erheblich trübere Nüancen liefert.

Farbstoffe, welche zugleich die Azo- und Hydrazongruppe enthalten, bilden sich nach J. R. Geigy & Co. (D. R. P. Nr. 85 233), indem man zuerst die Diazoverbindung des p-Amidobenzaldehyds mit den zur Darstellung von Azofarbstoffen verwendbaren Componenten vereinigt und die so erhaltenen Azofarbstoffe, welche noch die freie Aldehydgruppe enthalten, alsdann auf aromatische Hydrazine einwirken lässt. Es können sowohl die primären als auch die unsymmetrisch-secundären Hydrazine, sowie deren Sulfosäuren zur Verwendung gelangen. Die Anwendung der neuen Farbstoffe erstreckt sich hauptsächlich auf Wolle und Seide, welche in schwach saurem Bade, am besten mit saurem Natriumsulfat intensiv gefärbt werden. Eine neue Verwendung ist für die Producte dadurch gegeben, dass sich die Com-

bination mit dem Hydrazin sehr leicht auf der Faser bewerkstelligen lässt, wodurch namentlich im Woll- und Seidendruck sich sehr brillante Effecte erzielen lassen. Die so erhaltenen Nüancen sind bedeutend intensiver als die direct gefärbten fertigen Farbstoffe und zeichnen sich durch Alkali- und Säureechtheit und theilweise auch durch sehr gute Lichtechtheit aus. Die Wolle wird z. B. mit dem fuchsinrothen Azofarbstoff p-Diazobenzaldehyd + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure im sauren Bade vorgefärbt und alsdann in einer Lösung des Hydrazinsalzes behandelt oder mit einer verdickten Lösung desselben bedruckt; durch die Wirkung der Wärme entwickelt sich alsdann eine intensive und rein blaue Färbung oder ein eben solches Druckmuster. Es lassen sich auf diese Weise die verschiedenartigsten Effecte erzielen, umsomehr als man den ursprünglichen Azofarbstoff zugleich mit einem beliebigen anderen Wollfarbstoff nüanciren kann, welcher letztere dann durch die Hydrazinentwickelung nicht verändert wird. — Folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der bis jetzt erhaltenen Farbstoffe; unter Hydrazin sind die folgenden Substanzen verstanden: Phenylhydrazin, unsymmetrisches Methyl- und Aethylphenyl-Hydrazin, unsymmetrisches Diphenylhydrazin, sowie p-Dihydrazinodiphenyl. Bezüglich letzterer Substanz ist zu bemerken, dass die damit erhaltenen Farbstoffe wesentlich blaustichiger sind als die übrigen.

Diazoverbindung aus	combinirt mit	Nüance	combinirt mit Hydrazin
p-Amidobenzaldehyd	α-Naphtolmonosulfosäure Nevile und Winther	rothorange	violett
„	α-Naphtoldisulfosäure S	ponceau	blauviolett
„	α-Naphtol-ε-disulfosäure	ponceau	blauviolett
„	β-Naphtolmonosulfosäure Bayer	gelborange	rothviolett
„	β-Naphtolmonosulfosäure Schäffer	orange	violett
„	β-Naphtoldisulfosäure G .	gelborange	rothviolett
„	β-Naphtoldisulfosäure R .	gelbstichig ponceau	dunkelviolett
„	$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure . . .	fuchsinroth	blau
„	$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	fuchsinroth	blau
„	$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	violett	blau
„	α-Naphtylamin + β-Naphtoldisulfosäure R . .	grauviolett	schwarz
„	Naphtionsäure	roth	roth
„	Resorcin	gelb	braun

12,1 k p-Amidobenzaldehyd werden in 3 hl kochendem Wasser mit 40 k Salzsäure von 21° B. gelöst; man lässt unter Rühren erkalten, wobei Abscheidung eines dunklen Niederschlages stattfindet. Hierauf wird bei 10 bis 15° mit 7 k Natriumnitrit diazotirt, wodurch eine klare hellgelbliche Lösung entsteht. Diese lässt man nun in die Lösung von 35 k β-naphtoldisulfosaurem Natron (R-Salz oder G-Salz) einfliessen, welche

durch 20 k Soda alkalisch gehalten wird. Nach einigem Stehen säuert man durch Zusatz von 20 k Essigsäure von 40 Proc. an und versetzt mit einer Lösung von 17,1 k salzsaurem unsymmetrischen Aethylphenylhydrazin. Die Lösung färbt sich nun allmählich dunkelviolett; die Farbstoffbildung wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade beendigt. Der Farbstoff wird in bekannter Weise isolirt. Die Darstellung des Farbstoffes auf der Faser geschieht in der oben angeführten Weise. Das Verfahren zur Darstellung der Farbstoffe lässt sich auch in der Weise abändern, dass man den Amidoaldehyd zunächst mit dem Hydrazin condensirt, das gebildete Hydrazon in die Diazoverbindung überführt und diese weiter combinirt.

Die Darstellung haltbarer Diazo- und Polyazosalze der Nitrobenzolsulfonsäure und deren Homologen geschieht nach Fabriques de produits chimiques de Thann & de Mulhouse und A. Feer (D. R. P. Nr. 88 949) durch Umsetzung der nitrobenzolsulfonsauren Alkalisalze mit den Diazo- und Polyazosulfaten. 145 k α-Naphtylamin werden mit 200 k heissem Wasser versetzt und nach dem Schmelzen des Naphtylamins 100 k Schwefelsäure (90proc.) und 200 k Wasser zugefügt. Nach dem Erkalten versetzt man mit 300 k Eis und diazotirt mit einer Lösung von 75 k Nitrit in 200 k Wasser. Nach dem Diazotiren neutralisirt man mit 80 k Kreide, filtrirt und fügt das Filtrat zu einer Lösung von 230 k nitrobenzolsulfonsaurem Natron in 500 k Wasser. Die Fällung wird durch Zusatz von 50 k Glaubersalz vervollständigt, dann filtrirt und bei 35 bis 40° getrocknet. — 121 k Dianisidin werden mit 100 k Wasser, 121 k Schwefelsäure (100proc.) und 500 k Eis gemischt und mit 75 k Nitrit in 200 k Wasser diazotirt. Die Diazolösung wird zu einer Lösung von 230 k nitrobenzolsulfonsaurem Natron in 500 k Wasser gegeben und 100 k Glaubersalz zugefügt. Nach längerem Stehen wird filtrirt und verfahren wie oben. — 145 k β-Naphtylamin, fein gepulvert, werden angeteigt und mit 800 k Wasser und 200 k Schwefelsäure (100proc.) und unter Zusatz von Eis diazotirt mit 75 k Nitrit, gelöst in 150 k Wasser. Die Diazolösung wird abgestumpft mit 80 k Kreide, filtrirt und zu einer Lösung von 240 k nitrobenzolsulfonsaurem Natron in 400 k Wasser zugefügt. Der entstandene reichliche Niederschlag wird abfiltrirt und bei 35 bis 40° getrocknet. — Die in dieser Weise darstellbaren neuen Verbindungen kommen in der Färberei und Druckerei zur Darstellung der unlöslichen Azofarbstoffe auf der Faser zur Verwendung. Das Farbbad wird mit Hilfe der neuen Körper einfach dadurch hergestellt, dass man dieselben in Wasser löst, die Druckfarbe durch Lösung in der Verdickung.

Azofarbstoff aus β-Naphtylaminsäure und Salicylsäure von Levinstein & Cp. (D. R. P. Nr. 87 483). Die aus 303 Th. β-Naphtylamindisulfosäure G wie üblich erhaltene Diazoverbindung trägt man in 166 Th. Salicylsäure, welche in 84 Th. NaOH von 100 Proc. und 1660 Th. Wasser gelöst wird, unter gutem Rühren ein. Nach 24 Stunden ist die Combination beendigt. Zur Beschleunigung kann

man das Gemisch auch bis auf 40 bis 50° erwärmen. Der Farbstoff wird durch Aussalzen mit Kochsalz abgeschieden und getrocknet. Der Farbstoff aus diazotirter β-Naphtylamindisulfosäure G und Salicylsäure ist ein gelbbraunes Pulver, leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit rothoranger Farbe auf. Die Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser citronengelb. Auf Wolle mit Schwefelsäure gefärbt liefert er eine rein gelbe Färbung, mit Chrombeize auf Wolle gefärbt oder auf Baumwolle gedruckt eine etwas trübere grünstichigere Nüance. (Vgl. Z. angew. 1896, 484.)

Strontiumhaltige Azofarbstofflacke. Nach C. Deneys (D. R. P. Nr. 86 970) werden die besten Farbstofflacke hergestellt durch Fällung von löslichen Farbstoffen auf einen weissen Körper, insbesondere durch Hinzufügung von gelöstem Chlorbaryum zu einer Lösung von Farbstoff und Soda; das so entstehende Baryumcarbonat reisst den Farbstoff mit sich. Der auf diese Art gebildete Farbstofflack ist in den Tapeten- und Buntpapierfabriken durch seine gute Streichfähigkeit und seinen weichen Ton geschätzt. Wenn man das Baryumsalz durch ein lösliches Strontiumsalz ersetzt, erzielt man einen technischen Erfolg, indem die so hergestellten Farbstofflacke ein besonderes Feuer haben und durch Schönheit der Nüance ausgezeichnet sind. Diese Lacke sind sehr farbkräftig; um dieselbe Menge von Farbstofflack von derselben Nüance zu erzeugen, braucht man eine bedeutend geringere Menge Farbstoff als bei der bisherigen Fabrikation mit Chlorbaryum. Wendet man statt Soda Glaubersalz an, so sind alle Lacke auf dem entstehenden Strontiumsulfat bedeutend blaustichiger, gerade so wie die auf Baryumsulfat (Blanc fixe) erhaltenen Lacke bedeutend blauer sind, wie die auf Baryumcarbonat hergestellten. Die im Handel erhältlichen Theerfarbstoffe, sowie auch natürliche Farbstoffe werden zum grösseren Theil als Strontiumlack mit Vortheil verwendet. (Vgl. Z. angew. 1896, 334.)

Meldola's Base und deren Herstellung beschreibt ausführlich L. Paul (Z. angew. 1896, *520); — desgl. Congo-Echtblau und ähnliche Farbstoffe (Z. angew. 1896, 536).

5. **Sonstige organische Farbstoffe.** Braune beizenfärbende Farbstoffe. Nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 89 602) entstehen gelbe Farbstoffe, vermuthlich Flavonderivate, wenn Aldehyde mit o-Oxyacetophenonalkoholen unter Wasserabspaltung zusammentreten. An Stelle der letzteren lassen sich mit gleichem Erfolge die sehr leicht aus ihnen entstehenden inneren Anhydride oder auch die entsprechenden o-Oxychlor-(brom)-acetophenone verwenden, da diese bei Einwirkung schwacher Alkalien leicht ihr Halogen gegen Hydroxyl austauschen. Aequivalente Mengen Gallochloracetophenon $C_6H_2(OH)_3 . CO . CH_2 Cl$ und Benzaldehyd werden in der ausreichenden Menge verdünnten Alkohols (1:1) gelöst und in der Kälte mit concentrirter Kalilauge bis zur alkalischen Reaction versetzt. Die zunächst dunkelgelbe Flüssigkeit färbt sich rothviolett. Man säuert an und destillirt Alkohol und Benzaldehyd ab. Der zurückbleibende Farbstoff erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Durch Um-

krystallisiren aus verdünntem Alkohol wird er rein in Form gelber Blättchen erhalten.

Anthragallol und die Rufigallussäure lassen sich nach Angabe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 86968) leicht in höher hydroxylirte Oxyanthrachinonderivate überführen, wenn man sie in der gleichen Weise wie Pat. 81481 behandelt (vgl. Z. angew. 1896, 332). Es werden z. B. 10 k Anthragallol mit 200 k Schwefelsäuremonohydrat und 10 k Borsäure auf 200 bis 240° erwärmt, bis die Anfangs bräunlichrothe Schmelze roth bis blaustichig roth geworden ist. Nach dem Erkalten giesst man in kaltes Wasser, wobei sich braune Flocken ausscheiden, die abfiltrirt und ausgewaschen werden. Mit Aluminiumsulfat kann man den reinen Farbstoff ausziehen, der aus Nitrobenzol leicht in grünschillernden Nadeln krystallisirt. Die alkalische Lösung des Farbstoffes ist roth, an der Luft wird sie bald zersetzt. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelbroth, Zusatz von Borsäure bewirkt keinen nennenswerthen Farbenumschlag. Die mit Borsäure versetzte Lösung zeigt selbst in starker Verdünnung ein charakteristisches Spectrum, das aus zwei Linien im Grün besteht. Thonerdegebeizte Baumwolle wird in Bordeauxtönen angefärbt. Der Körper ist identisch mit dem Tetraoxyanthrachinon.

Grüne Oxazinfarbstoffe mittels Gallaminsäure. Nach Durand, Huguenin & Cp. (D. R. P. Nr. 88084) werden zur Darstellung grüner, beizenfärbender Farbstoffe nach Pat. 56991 die durch Einwirkung von Binitrochlorbenzol ($Cl:NO_2:NO_2 = 1:2:4$) auf die Condensationsproducte von Gallaminsäure mit salzsaurem Dialkylamidoazobenzol bez. salzsaurem Nitrosodialkylamin erhaltenen Binitrokörper durch Erwärmen mit Anilin in eine Dinitroanilidoverbindung übergeführt.

Grüne beizenfärbende Oxazinfarbstoffe derselben (D. R. P. Nr. 86415). In Pat. 56991 ist ein blauer Farbstoff beschrieben, welcher erhalten wird durch Einwirkung von Anilin auf das Condensationsproduct von Nitrosodimethylanilin und Tanninanilid und nachheriges Sulfuriren. Es hat sich nun gezeigt, dass genannter Farbstoff sich leicht nitriren lässt und dass durch Eintritt von Nitrogruppen die Nüance nach Grün hin verschoben wird. Das Mononitroderivat färbt chromirte Wolle in lebhaft grünen echten Tönen an, welche die bis jetzt bekannten Echtgrün an Schönheit der Nüance übertreffen. Durch Einführung von mehreren Nitrogruppen erhält man gelbstichigere, jedoch weniger lebhafte Nüancen.

Leukofarbstoff der Gallocyaningruppe. Nach Angabe derselben (D. R. P. Nr. 84775) wurde im Pat. 77452 die Darstellung eines zu Druckereizwecken geeigneten Leukokörpers der Gallocyaningruppe beschrieben, welcher durch die Condensation von Resorcin mit Gallaminblau entsteht. Durch die Condensation von Resorcin mit dem Gallocyaninfarbstoff, der durch Combination von Gallaminsäure mit salzsaurem Nitrosodiäthylanilin bez. salzsaurem Diäthylamidoazobenzol

entsteht, wird eine ähnliche, zum Zeugdruck geeignete Leukoverbindung erhalten, die sich jedoch von jener aus Gallaminblau hauptsächlich dadurch unterscheidet, dass sie in kaltem, sowie in warmem, reinem Wasser sehr leicht löslich ist und, auf der Faser oxydirt, viel blauere Nüancen liefert als die entsprechende Leukoverbindung aus Gallaminblau.

Blaugrüner beizenfärbender Farbstoff der Gallocyaningruppe. Nach ferneren Angaben von Durand, Huguenin & Cp. (D. R. P. Nr. 87 935) werden 10 k des salzsauren Salzes des durch die Einwirkung von salzsaurem Diäthylamidoazobenzol oder von salzsaurem Nitrosodiäthylanilin auf Gallaminsäure erhaltenen Farbstoffes mit 20 k Anilin während ungefähr 1 Stunde und unter beständigem Umrühren auf 50° erhitzt. Nach eintägigem Stehenlassen und Abkühlen der Masse wird filtrirt, der so gewonnene und in Alkohol nur wenig lösliche Farbstoff mit Alkohol ausgewaschen, um die letzten Spuren von Anilin zu entfernen, gepresst und getrocknet, oder die Masse wird nach vollendeter Reaction in salzsaures Wasser eingegossen, um das überschüssige Anilin durch Salzsäure zu neutralisiren, filtrirt, gepresst und getrocknet. — Zu seiner gewerblichen Verwendung kann der Farbstoff in Sulfosäure übergeführt werden. Es ist jedoch vortheilhafter, ihn ohne vorherige Ueberführung in Sulfosäuren zu verwenden, da er in licht- und walkechteren Nüancen färbt, als seine Sulfosäuren. Zu diesem Zwecke wird das gereinigte Condensationsproduct in seiner doppelten Gewichtsmenge gewöhnlicher Schwefelsäure bei einer Temperatur unter 50° aufgelöst und die so erhaltene Farbstofflösung unter Umrühren allmählich in kaltes, eventuell ein Salz enthaltendes Wasser gegossen, wobei der Farbstoff als feiner Niederschlag ausfällt, der nach dem Filtriren in Teigform gewonnen wird und direct in der Druckerei, sowie in der Färberei Verwendung findet. Er färbt chromirte Wolle in saurem Bade in grünblauen licht- und walkechten Nüancen.

Farbstoff aus Dibromgallussäure. Leitet man nach A. Biétrix (Bull. chim. 15, 235) Luft in die mit überschüssigem Ammoniak versetzte wässerige Lösung von Dibromgallussäure und dampft die braune Flüssigkeit ein, so wird als Rückstand das Ammonsalz des Farbstoffes erhalten, welcher Wolle und Seide braun färbt.

Zur Darstellung löslicher, zum Bedrucken von Geweben geeigneter Verbindungen will die Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis und R. Vidal (D. R. P. Nr. 88 392) die Farbstoffe der Patente 84 632 u. 85 330 und den unter dem Namen „Cachou de Laval“ bekannten Farbstoff mit Alkalisulfit oder -bisulfit behandeln. Der mit „Cachou de Laval“ bezeichnete Farbstoff wird mit verdünnten Säuren gefällt und in einen 15proc. Teig übergeführt. 100 k dieses Teiges werden mit 50 bis 60 k krystallisirtem Natriumsulfit behandelt und 3 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach diesem Zeitraum filtrirt man etwas unlöslichen Rückstand ab, trocknet und bringt den Farbstoff in Form von Pulver in den Handel.

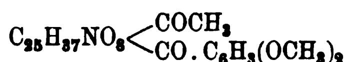
Farbstoff aus Mineralölen. Nach H. A. Frasch (D. R. P. Nr. 84 626) wird Roherdöl nitrirt, dann mit Kalk gefällt. (Vgl. Z. angew. 1896, 89.)

Farbstoff aus dem Einwirkungsproduct von Schwefelsäure auf Mineralöle. Nach H. A. Frasch (D. R. P. Nr. 87 974) werden 250 k Abfallsäure zur Beseitigung der freien Schwefelsäure mit kaltem Wasser gewaschen und darauf mit heissem Wasser behandelt. Die entstandene Lösung wird darauf mit etwa 25 k Kalk in Form von Kalkmilch versetzt und mehrere Stunden gekocht. Das Ganze lässt man alsdann absetzen und trennt den Niederschlag von der Lösung. Die Lösung wird darauf mit einer wässerigen Lösung von etwa 50 k Rohsoda versetzt, der erhaltene Calciumcarbonatniederschlag abfiltrirt und das Filtrat zweckmässig bis auf 10° B. eingedampft. Durch Zusatz von etwa 80 k Kochsalz zu der eingedampften Lösung wird der Farbstoff gefällt.

Alkaloide u. dgl.

Aconitinbestimmung besprechen W. R. Dunstan und Th. Tickle (Pharm. Trans. 56, 120).

Pseudaconitin wird nach M. Freund und R. Niederhofheim (Ber. deutsch. 1896, 852) wahrscheinlich als Acetylveratroylanhydroaconin



$$C_{25}H_{37}NO_8 < \begin{matrix} COCH_3 \\ CO \,.\, C_6H_3(OCH_3)_2 \end{matrix}$$

anzusprechen sein.

Adonis aestivalis enthält nach N. Kromer (Arch. Pharm. 234, 452) ein Glycosid.

Milchsaft von Antiaris toxicaria untersuchte H. Kiliani (Arch. Pharm. 234, 451).

Atisin, das Alkaloid von Aconitum heterophyllum, ist nach H. F. D. Jowett (Chem. N. 74, 120) nicht giftig; es wird aus der gepulverten Wurzel von A. heterophyllum mit einem Gemisch von Aethyl- und Methylalkohol als Hydrochlorid oder Jodid abgeschieden.

Drehungsvermögen des Atropins untersuchte J. Gadamer (Arch. Pharm. 234, 543). Darnach hat weder die freie Base noch ein Salz optische Activität.

Bebirin, aus der Rinde von Nectandra Rodici, entspricht nach M. Scholtz (Ber. deutsch. 1896, 2054) der Formel $C_{18}H_{21}NO_3$. Heute kommt unter dem Namen Beberinum purum ein braunes Pulver in den Handel, das nur zum kleinsten Theil aus der reinen Base besteht und in der Hauptmasse jedenfalls Oxydationsproducte derselben darstellt. Durch Auslaugen mit Aether erhält man daraus Beberin.

Cacteenalkaloide untersuchte A. Heffter (Ber. deutsch. 1896, 216).

Chinaalkaloide und deren Hydroderivate untersuchte F. K. v. Norwall (das. S. 801), — R. Wolffenstein (das. S. 1956) stereoisomere Coniine.

Prüfung von Chininsulfat. O. Hesse (Arch. Pharm. 234, 195) prüfte die von Kubli angegebenen Verfahren. Darnach gestattet die Kohlensäure- oder Carbodioxydprobe keine genaue Controlle der Resultate der Wasserprobe, und letztere selbst gibt zu Differenzen Veranlassung, die noch grösser sein können, als die bisherigen, durch die officiellen Proben erhaltenen. — A. Weller (Pharmzg. 1896, 236) verwirft das Kubli'sche Verfahren ebenfalls.

Prüfung des Chininsulfates bespricht M. Kubli (Arch. Pharm. 234, 570).

Ersetzung von Hydroxyl in Chinaalkaloiden durch Wasserstoff nach W. Königs (Ber. deutsch. 1896, 372).

Umlagerung von Cinchonin in Cinchonidin durch Kochen mit Kali in Amylalkohol beobachteten W. Königs u. A. Husmann (Ber. deutsch. 1896, 2185).

Cocaïn. Nach R. Willstätter (Ber. deutsch. 1896, 2216) lässt sich aus dem Tropinon, dem bei gemässigter Oxydation von Tropin entstehenden Keton, auf dem Wege der Blausäureanlagerung eine Reihe von Verbindungen darstellen, welche isomer sind mit den Spaltungsproducten des Cocaïns und mit diesem Alkaloid selbst.

Corydalisalkaloide bespricht E. Schmidt (Arch. Pharm. 234, 489). H. Ziegenbein (das. S. 492) untersuchte die Alkaloide von Corydalis cava, besonders Corydalin, $C_{22}H_{27}NO_4$, und Bulbocapnin, $C_{19}H_{19}NO_4$.

Nachweis der Digitalisglycoside geschieht nach H. Kiliani (Arch. Pharm. 234, 273) durch eisenhaltige Schwefelsäure.

Digitoxin. Nach H. Kiliani (Arch. Pharm. 234, 481) ist α- und β-Digitoxin nicht verschieden. Lässt man für Digitoxigenin die Formel $C_{22}H_{32}O_4$ und für Digitoxose $C_9H_{18}O_6$ gelten, so ergibt sich für das Digitoxin die Formel $C_{31}H_{50}O_{10}$.

Erytrophleïn bespricht E. Harnack (Arch. Pharm. 234, 561).

Alkaloide der Granatwurzelrinde. Nach G. Ciamician und P. Silber (Ber. deutsch. 1896, 481) sind die Granatwurzelalkaloide als Kernhomologe der Tropinbasen aufzufassen.

Hyoscin bespricht O. Hesse (das. S. 1771); er empfiehlt den Namen „Scopolamin" in der Literatur zu streichen. (Vgl. auch Z. angew. 1896, 347.)

Derivate des Isonarcotins untersuchte C. Liebermann (Ber. deutsch. 1896, 2040).

Morphin; Beiträge zur Constitution desselben gibt E. Vongerichten (Ber. deutsch. 1896, 65). — Isomeres Narcotin untersuchte C. Liebermann (das. S. 183).

Zur Darstellung der dem Mutterkorn seine Eigenschaften verleihenden Substanz und ihrer Salze wird

nach Boehringer & Söhne (D. R. P. Nr. 87098) das Mutterkorn bei einer Temperatur unter 60° entweder zuerst mit Aether extrahirt und der erhaltene Auszug zur Isolirung der Substanz mit Petroläther entölt, oder zuerst mit Petroläther entölt, darauf mit Aether extrahirt und dann die Substanz isolirt durch Verjagen des Aethers oder durch Ausschütteln der ätherischen Lösung mit schwacher Alkalilösung und nachheriges Ausfällen mit Säure. 50 k gepulvertes Mutterkorn werden mit 100 k Aether kalt extrahirt und der Aether bei einer Temperatur unter 60° möglichst vollständig abdestillirt, dann wird zu dem zurückbleibenden Oele so lange Petroläther vom Siedepunkt 36 bis 42° zugesetzt, bis ein weiterer Zusatz keine Fällung mehr hervorruft. Durch nochmaliges Lösen des abfiltrirten Niederschlages in wenig Aether und Entfernung der ungelöst bleibenden Substanzen durch Filtration erhält man die Substanz durch Wiederausfällen mit Petroläther, nach vorsichtigem Trocknen, frei von Oel in reinem Zustande. — 50 k gepulvertes Mutterkorn werden zuerst mit 100 k leichtsiedendem Petroläther entölt und durch mässiges Erwärmen von letzterem vollständig befreit und dann mit 100 k Aether extrahirt. Nachdem man den Aether nun wieder bei einer 60° nicht erreichenden Temperatur abdestillirt hat, hinterbleibt die betreffende Substanz in beinahe reinem Zustand mit etwas Oel verunreinigt. Die weitere Reinigung nimmt man dann in derselben Weise vor, wie oben angegeben, d. h. Wiederaufnahme in Aether, Filtration und Ausfällen durch Petroläther. Man kann auch die Substanz durch verdünnte Alkalien der ätherischen Lösung entziehen und aus einer solchen Salzlösung durch Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure und auch Kohlensäure, die Substanz wieder abscheiden. Die so gewonnene Substanz ist vollkommen stickstofffrei, hat die Zusammensetzung $C_{21}H_{22}O_9$ und besitzt die Eigenschaften einer schwachen Säure, die Aehnlichkeit mit den Zuckerarten hat. Sie bildet, durch Petroläther gefällt, ein schwachgelbes Pulver, im Vacuum aus ätherischen Lösungen gewonnen ein dunkelgelbes blätteriges Präparat. In Wasser, Benzidin, Ligroïn, Petroläther, Petroleum und ähnlichen Flüssigkeiten ist die Substanz fast unlöslich, löslich dagegen in Essigäther, Alkohol, Chloroform, Benzol, Toluol und Aether. In letzterem löst sich die Substanz mit Leichtigkeit in gleichen Gewichtstheilen und ist diese Eigenschaft zur Erkennung und Scheidung derselben von anderen Mutterkornpräparaten von Werth.

Onocerin, aus der Wurzel von Onoris spinosa, untersuchte H. Thoms (Ber. deutsch. 1896, 2985).

Verhalten des Papaverins und Narcotins bei dem Stas-Otto'schen Verfahren der Ausmittelung der Alkaloide bespricht R. Otto (das. S. 317).

Wurzel von Rumex nepalensis, welche in Indien zum Färben und zu Medicin verwendet wird, enthält nach O. Hesse (Lieb. Ann. 291, 305) Rumicin, $C_{15}H_{10}O_4$, Nepalin, $C_{17}H_{14}O_4$, und Nepodin, $C_{18}H_{16}O_4$.

Scopolamin und i-Scopolamin bespricht O. Hesse (Ber. deutsch. 1896, 2439).

Scopolamin. E. Schmidt (Ber. deutsch. 1896, 2009) zeigt, dass — entgegen den Angaben von Hesse — auch heute keine Veranlassung vorliegt, den Namen Scopolamin für die Base $C_{17}H_{21}NO_4$ aus der Literatur zu streichen und durch die Bezeichnung Hyoscin, worunter man noch immer ein Isomeres des Atropins und Hyoscyamins der Formel $C_{17}H_{23}NO_3$ versteht, zu ersetzen. Gerade der Umstand, dass jetzt im Handel schwach drehende Salze der Formel



$$C_{17}H_{21}NO_4HBr + H_2O$$

vorkommen, macht die Beibehaltung der Bezeichnung Scopolamin für die normal drehende Base $C_{17}H_{21}NO_4$, deren Hydrobromid ein Drehungsvermögen von $\alpha_{[D]} = -25^0\,43'$ besitzt, besonders nothwendig.

Stachydrin, $C_{17}H_{13}NO_2.H_2O$, fand E. Jahns (Ber. deutsch. 1896, 2065) in den Blättern von Citrus vulgaris.

Pseudotropin aus Tropin. Nach R. Willstätter werden in 200 g Amylalkohol 20 g Natrium aufgelöst und zur kochenden Amyllatlösung 10 g Tropin, gelöst in 10 g Amylalkohol, hinzugefügt; die Flüssigkeit wird alsdann $2^1/_4$ Stunden lang zum Sieden erhitzt. Darauf wird die amylalkoholische Lösung vor dem völligen Erkalten mit 80 g Wasser durchgeschüttelt; die amylalkoholische und die wässerige Schicht werden getrennt, letztere mit Aether extrahirt, dann die ätherische Lösung, sowie die amylalkoholische Schicht mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt. Die salzsaure Lösung der Base wird vom anhaftenden Amylalkohol mit Wasserdampf oder durch Ausäthern befreit, alsdann mit Alkali gesättigt und mit Aether extrahirt. Durch Eindunsten der ätherischen Lösung, fractionirte Destillation und Umkrystallisiren aus Benzol unter Zusatz von Ligroïn wird das Pseudotropin in einer Ausbeute von 75 Proc. rein erhalten. Das Pseudotropin wird in Form seiner Tropeïne, namentlich als Benzoyl-pseudotropeïn zu pharmaceutischen Zwecken Verwendung finden.

Zur Darstellung eines Ketons der Tropingruppe, wird nach Willstätter (D. R. P. Nr. 89 597) Tropin oder Pseudotropin mittels Chromsäure in berechneter Menge oxydirt. Zu einer Lösung von 100 g Tropin in 2 k Eisessig, welche andauernd auf 60 bis 70° erwärmt wird, lässt man die Lösung von 48 g Chromsäure in 50 g Wasser und 250 g Eisessig unter beständigem Rühren mittels Turbine eintropfen. Nach dem Eintragen des Oxydationsmittels wird die Lösung kurze Zeit auf 100° erwärmt und dann mit einem Ueberschuss von Aetznatron in concentrirter wässeriger Lösung versetzt. Aus der alkalischen Flüssigkeit lässt sich das entstandene Tropinon mit Wasserdampf abdestilliren oder besser durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether extrahiren. Das durch Eindunsten der ätherischen Lösung gewonnene Rohproduct wird durch wiederholte Destillation leicht in chemisch reinem Zustand erhalten. Die Ausbeute beträgt über 80 Proc. der berechneten Menge.

Nach dem Zusatzpat. 89 999 lässt man zur Lösung von 100 g Tropigenincarbamat in 2 k Eisessig, welche dauernd auf 55 bis 65° erwärmt wird, die Lösung von 45 g Chromsäure in 45 g Wasser und 225 g Eisessig unter Umrühren eintropfen. Dann wird die Flüssigkeit unter Kühlung mit einem Ueberschuss von concentrirter Natronlauge versetzt und das entstandene Nortropinon durch zehnmaliges Extrahiren mit je 2 *l* Aether und Eindampfen der getrockneten ätherischen Lösung isolirt. Zur Reinigung des Nortropinons eignet sich am besten das Carbamat, welches sich beim Einleiten von Kohlensäure in die ätherische Lösung der Base krystallinisch ausscheidet. — Das Nortropinon soll in Form seiner Salze sowie seiner durch Alkyliren und Acyliren nach bekannten Methoden entstehenden Derivate zu pharmaceutischen Zwecken Verwendung finden. (Vgl. Ber. deutsch. 1896, 393 u. 1575.)

Constitution des Tropins. A. Ladenburg (Ber. deutsch. 1896, 421) macht Bemerkungen dazu.

Bestimmung von Alkaloiden. C. Kippenberger (Z. anal. 1896, 407) fällt die Alkaloide in saurer Lösung mit Jodkalium; auch die maassanalytische Bestimmung der Alkaloide wird mit Jodlösung ausgeführt.

Aetherische Oele.

Anisol untersuchte F. Reverdin (Ber. deutsch. 1896, 997), — G. Ciamician und P. Silber (das. S. 1799 u. 1811) Apiol und Angelicaöl, — C. Hell und C. Gaab (das. S. 344) Derivate des Isoanethols.

Zur Darstellung von Ketonen aus Propenylverbindungen der aromatischen Reihe werden nach A. Hesse (D. R. P. Nr. 88 224) die Propenylverbindungen in Halogenadditionsproducte übergeführt und diese der Einwirkung von wässerigen oder alkoholischen Alkalien oder Natriumalkoholaten, auch unter Druck, unterworfen. Durch Eintropfen von 2 At. Brom in eine stark abgekühlte Lösung von Anethol in wasserfreiem Aether oder Petroläther entsteht das Anetholdibromid, welches mit Petroläther gewaschen wird. 1 k Anetholdibromid wird mit einer Auflösung von 400 g Natrium in 7 k Methylalkohol kalt gelöst, 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht und mit Wasserdampf das entstandene Keton abdestillirt. Um das Keton ganz rein zu erhalten, wird es durch Kochen mit Hydroxylaminchlorhydrat und Aetzkali in alkoholischer Lösung in das Oxim verwandelt. Die geringen Mengen des mit dem Hydroxylamin nicht in Reaction getretenen Oeles können durch Wasserdampfdestillation von dem schwerflüchtigen Oxim getrennt werden. Der Rückstand wird beim Abkühlen fest und das Oxim durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein erhalten. Durch Destillation mit Wasserdampf unter Zusatz von etwas Schwefelsäure wird aus dem Oxim das reine Keton regenerirt. Ganz analog gestaltet sich die Darstellung der Ketone aus den übrigen Propenylverbindungen.

Aetherisches Oel der Buccoblätter. Nach J. Kondakow (J. prakt. 54, 433) ist das Stearopten des untersuchten Oeles als Phenolaldehyd zu betrachten, während in Eläopten ein Keton und ein Kohlenwasserstoff enthalten ist.

Einwirkung von Trichloressigsäure auf Carven und andere Terpene untersuchte A. Reychler (Ber. deutsch. 1896, 695).

Geraniol und Rhodinol. J. Bertram und E. Gildemeister (J. prakt. 53, 225), sowie A. Hesse (das. S. 238) wiederlegen die bez. Angaben von H. Erdmann und P. Huth (das. S. 42). — P. Barbier und L. Bouveault (C. r. 122, 529) sind ebenfalls nicht mit Erdmann einverstanden.

Lemon-grass-Oel. Nach Ph. Barbier und L. Bouveault (C. r. 121, 1159) wurden durch fractionirte Destillation des Lemon-grass-Oels im Vacuum zwei Fractionen erhalten, eine kleinere vom Sdp. 107 bis 110° bei 10 mm und eine grössere vom Sdp. 110 bis 112° bei dem gleichen Druck.

Menthone untersuchte E. Beckmann (Lieb. Ann. 1896, 362). — Nach E. Beckmann und H. Eickelberg (Ber. deutsch. 1896, 418) ist durch Ueberführung von Menthon in Thymol nachgewiesen, dass Menthol in Parastellung Methyl und Isopropyl enthält und das Sauerstoffatom sich in Nachbarstellung zum Isopropyl befindet.

Abbau des Menthols untersuchten E. Jünger und A. Klages (Ber. deutsch. 1896, 314).

Rhodinol, Menthon, Citronellal und Licareol untersuchten Ph. Barbier und L. Bouveault (C. r. 122, 673, 737, 795 u. 842), — Ch. Moureu (das. S. 792) das Safrol und Isosafrol, — G. Bouchardat und Tardy (das. S. 198, 624 u. 765) russisches Anisöl und Eukalypten, — Oliviero (Bull. chim. 13, 917) Valerianaöl.

Menthen und tertiäres Menthol untersuchten L. Masson und A. Reychler (Ber. deutsch. 1896, 1843).

Palmarosaöl. Nach E. Gildemeister und K. Stephan (Arch. Pharm. 234, 321) sind im Palmarosaöl etwa 1 Proc. Dipenten sowie wahrscheinlich Spuren von Methylheptenon zugegen. Ausserdem enthält das Oel 12 bis 20 Proc. Ester und zwar zu etwa gleichen Theilen Ester der Essigsäure und Normal-Capronsäure. Da bis jetzt in Palmarosaöl andere alkoholische Bestandtheile als Geraniol nicht nachgewiesen sind, so muss angenommen werden, dass die genannten Säuren als Geraniol-Ester in dem Oele vorhanden sind.

Rosen- und Resedageraniol stellen Schimmel & Co. (D. R. P. Nr. 88 280) durch Destillation von Rosen- und Resedablüthen mit Wasser oder Dampf unter Zusatz von reinem Geraniol dar. Es ist bekannt, dass bei der Gewinnung des Rosenöls die Rosenblüthen unter Beigabe von Palmarosenöl destillirt werden. Letzteres enthält jedoch ausser dem Geraniol Riechstoffe, welche den Geruch des Rosenöls beeinträchtigen. Dieser Uebelstand soll dadurch beseitigt werden, dass an

Stelle des Palmarosenöls reines Geraniol benutzt wird. Zu dem Ende werden die Rosenblüthen oder Resedablüthen in einem Destillationsapparate unter Zusatz von reinem Geraniol mit oder ohne Zusatz von Wasser mit Dampf destillirt. Die Menge des Geraniols richtet sich danach, welcher Art das so gewonnene Rosen- oder Resedageraniol sein soll, z. B. zu 500fachem werden 1 k Geraniol auf 500 k Blüthen oder zu 1000fachem 1 k Gerianiol zu 1000 k Blüthen genommen. Durch den Zusatz von reinem Geraniol wird die Ausbeute an dem allein werthvollen Bestandtheil des Rosenöls erhöht, ohne dass der Werth des Rosenöls durch Beimengung übelriechender Körper beeinträchtigt wird.

Pulegon, dessen Constitution und Umwandlungsproducte untersuchte sehr eingehend O. Wallach (Lieb. Ann. 289, 337); desgl. die Condensation cyclischer Ketone und Synthesen innerhalb der Terpengruppe (Ber. deutsch. 1896, 1595 u. 2955).

Terpene und ätherische Oele. O. Wallach (Lieb. Ann. 291, 342) untersuchte ferner eingehend die Oxydationsproducte des Terpineols, die Ueberführung von Terpineol in Carvon und neue Verbindungen der Pinolreihe.

Pinen, dessen Oxydation und Constitution besprechen G. Wagner, G. Ertschikowsky und A. Ginzberg (Ber. deutsch. 1896, 881 u. 886); — desgl. F. Tiemann und F. W. Semmler (das. S. 3027).

Ortsbestimmungen in der Terpenreihe, besonders Menthon und Pulegon und Pinen bespricht A. Bayer (das. S. 27, 1078, 1907 u. 2775).

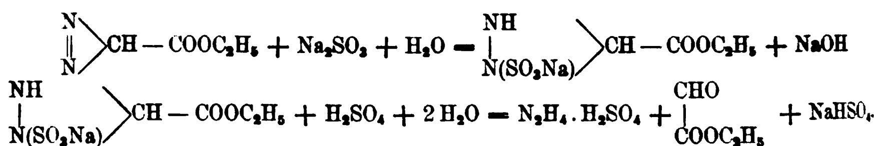
Sobrerol aus Pinen ist nach A. Ginzberg (Ber. deutsch. 1896, 1195) dem aus Pinol gleich.

Oxydationsproducte des Camphens nach J. E. Marsh und J. A. Gardner (J. Soc. 69, 74; Ber. deutsch. 1896, 176).

Ueberführung von Campher in die Form eines nicht zusammenbackenden feinen Pulvers geschieht nach W. Schmidt (D. R. P. Nr. 87 614) dadurch, dass man Rohcampher in unter 80° siedendem Benzin löst, die Lösung zwecks Abscheidens von Wasser und Schmutz stehen lässt, dann vom Boden abzieht, filtrirt, in einem Destillationsapparate erhitzt und das aus der concentrirten Lösung beim Erkalten ausfallende weisse Campherpulver durch Filtration von der bei der Destillation einer nächsten Post mitbenutzten Flüssigkeit trennt.

Sonstige organische Verbindungen.

Zur Darstellung von Hydrazinsalzen reduciren die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 87 131) die Diazoessigester mittels neutraler schwefligsaurer Salze und spalten das so entstandene hydrazoessigestersulfosaure Salz durch Behandeln mit Säuren.



26 k Natriumsulfit werden in 100 *l* Wasser gelöst und zu dieser auf 40° erwärmten Lösung werden unter Rühren 11,4 k Diazoessigester portionenweise zugefügt, wobei der Diazoessigester völlig in Lösung geht. Nun wird die für die Bildung von Hydrazinsulfat nöthige Menge verdünnter Schwefelsäure zugesetzt, zum Kochen erhitzt oder auch nur einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Hierbei scheidet sich das gebildete Hydrazinsulfat in derben, farblosen Kryställchen aus, welche bei 254° unter Zersetzung schmelzen und deren Lösung beim Schütteln mit Benzaldehyd das bekannte Benzalazin vom Schmelzpunkt 93° liefert. In gleicher Weise wie Natriumsulfit lassen sich auch andere schwefligsaure Salze verwenden.

Zur Darstellung von Cellulosetetracetat soll man nach Ch. F. Cross und E. J. Bevan (D. R. P. Nr. 85 329) die durch Mischen von Cellulosehydrat und Zinkacetatlösung erhaltene Masse bei niedriger Temperatur, sei es für sich oder nach Lösen in indifferenten Mitteln, mit Acetylchlorid behandeln. Cellulosehydrat kann man erhalten durch Fällen aus einer Lösung von Cellulose in Chlorzink. Das Cellulosehydrat wird mit einer concentrirten Lösung von Zinkacetat im Verhältniss von 1 bis 2 Aeq. Zinkacetat auf 1 Aeq. Cellulose, d. h. ungefähr 150 Th. krystallisirten Zinkacetats (Trockengewicht) auf 100 Th. Trockencellulose in Form von Cellulosehydrat, versetzt und innig vermischt. Die Mischung wird alsdann getrocknet und durch Erhitzen auf 110° vollkommen entwässert. Die trockene entwässerte Substanz bildet das Zwischenproduct, welches gemäss vorliegender Erfindung zur Herstellung von Cellulosetetracetat verwendet werden soll. Um vermittels des beschriebenen Zwischenproductes Cellulosetetracetat herzustellen, wird dasselbe äusserst fein gepulvert und nach und nach mit Acetylchlorid im Verhältniss von 2 Mol. Acetylchlorid auf 1 Mol. Zinkacetat [$2C_2H_3OCl$ auf $Zn(C_4H_6O_4)$] sorgfältig vermischt, wobei die Mischung beständig umgerührt und gut gekühlt wird, so dass die Temperatur unter 30° bleibt, so lange, bis die Gesammtmenge des Acetylchlorids hinzugesetzt ist. Man fährt alsdann mit dem Umrühren fort, bis die Reaction vollständig beendet ist, wobei man darauf achten muss, dass die Temperatur 30° nicht überschreitet. Das Reactionsproduct wird sorgfältig mit Wasser ausgewaschen, um etwa noch anhaftende Zinksalze zu entfernen, abgepresst und getrocknet. Um etwa noch nicht angegriffene Cellulose von dem erhaltenen Cellulosetetracetat zu trennen, wird das getrocknete Product mit Lösungsmitteln behandelt, welche das Cellulosetetracetat lösen, Cellulose selbst jedoch nicht angreifen, wie beispielsweise Chloroform. Die so erhaltene Lösung von Cellulosetetracetat wird abfiltrirt oder durch längeres Stehenlassen geklärt. Die filtrirte oder von dem unlöslichen Rückstand abgegossene

Lösung ist alsdann zum Gebrauch fertig. Das zur Herstellung des Cellulosetetracetats benutzte Acetylchlorid kann in Chloroform oder Aethylacetat (welches jedoch frei von Wasser und Alkohol sein muss) gelöst verwendet werden, um die Reaction zu mässigen und die Temperatur herabzudrücken. Das so erhaltene Product zeigt in seinen physikalischen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit den Cellulosenitraten, ist jedoch natürlich nicht explosiv. Aus seiner Lösung in Chloroform wird es in Form von durchscheinenden Häutchen oder Blättchen je nach der Concentration der Lösung erhalten. Es kann daher vielfach Verwendung finden als Ersatz für Collodium, beispielsweise zu chirurgischen Verbänden, oder als Firniss in denjenigen Fällen, in welchen bisher Collodium angewendet wurde.

Nach dem Zusatzpat. 96 368 wird statt Zinkacetat Magnesiumacetat verwendet.

Cycloacetonsuperoxyd. Nach R. Wolffenstein (D.R.P. Nr. 84 953) wirken verdünnte Wasserstoffsuperoxydlösungen auf Aceton selbst bei tagelanger Berührung nicht ein. Lässt man aber concentrirte Wasserstoffsuperoxydlösungen auf Aceton reagiren, so bildet sich die unten beschriebene Tricycloacetonsuperoxydverbindung $(C_3H_6O_2)_3$. Das Verfahren wird zweckmässig so ausgeführt, dass moleculare Mengen Wasserstoffsuperoxyd und Aceton, z. B. 116 g Aceton und 200 g 33proc. Wasserstoffsuperoxydlösung, mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur mit einander vermischt stehen. Es scheidet sich dann das prachtvoll krystallisirende Tricycloacetonsuperoxyd aus, das in Wasser unlöslich, in Benzol und Aether leicht löslich ist und bei 97° schmilzt. Gegen Reductions- wie Oxydationsmittel ist es ganz beständig; Essigsäureanhydrid ist ebenfalls ohne Einwirkung. Beim Stossen oder Erhitzen explodirt es heftig, so dass es als Pulver oder Sprengmittel Verwendung finden kann.

Neue Bücher.

H. Behrens: Anleitung zur mikrochemischen Analyse der wichtigsten organischen Verbindungen. 3. Heft. (Hamburg, L. Voss.) Pr. 4,50 M.

Das vorliegende Heft behandelt den mikroskopischen Nachweis der aromatischen Amine. Es kann analytischen Laboratorien empfohlen werden.

W. A. Dyes: Reindarstellung der Gährungsmilchsäure. (Hildesheim, Gebr. Gerstenberg.)

Die Reinigung der Milchsäure, $C_3H_6O_3$, geschieht durch Destillation im Vacuum.

P. Friedländer: Fortschritte der Theerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige. (Berlin, Julius Springer.) Pr. 40 M.

Der vorliegende mächtige Band umfasst die Jahre 1890 bis 1894, aus denen er die hierhergehörenden sämmtlichen D. R. P. systematisch geordnet und mit

Anmerkungen versehen bringt. Das Buch ist nicht allein für Farbenfabriken, sondern auch für alle Laboratorien, in denen organisch gearbeitet wird, sehr werthvoll.

J. Guareschi: Einführung in das Studium der Alkaloide mit besonderer Berücksichtigung der vegetabilischen Alkaloide und der Ptomaine; deutsch von H. Kunz-Krause. 1. Hälfte. (Berlin, H. Heyfelder.) Pr. 18 M.

F. Heusler: Die Terpene. (Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn.) Pr. 5 M.

Die dem Begründer der Terpenchemie, O. Wallach, gewidmete Schrift ist eine Sonderausgabe der betreffenden Abhandlung aus dem Handwörterbuch der Chemie. Sie bietet einen sehr guten und vollständigen Ueberblick über die Chemie der Terpene bez. ätherischen Oele und ist daher den organisch arbeitenden Chemikern besonders zu empfehlen.

A. Kertesz: Die Diaminfarben der Farbenfabriken Leopold Casella & Cp., Frankfurt a. M. (Eigenverlag von Casella & Cp.)

Ein ganz vorzügliches Buch, welches die Beschreibung der bis zum 1. Nov. 1895 von der Farbenfabrik in den Handel gebrachten Diaminfarben und ihrer Anwendung in den verschiedenen Betrieben der Färberei und Druckerei enthält. Hunderte von gefärbten und bedruckten Stoffproben bestätigen die guten Eigenschaften dieser schönen Farbstoffe.

L. Léfèvre: Traité des matières colorantes. (Paris, G. Masson.) Pr. 90 Frcs.

F. Pollak: Tabellenbuch der organisch-chemischen Verbindungen. (Karlsruhe, O. Nemnich.) Pr. 7 M.

Verf. hat auf 500 Seiten von den wichtigeren organischen Verbindungen die Formel, Entstehungs- bez. Darstellungsgleichung, Schmelzpunkt, Siedepunkt, Krystallform, Farbe, Löslichkeit und den Literaturnachweis zusammengestellt. Die mühsame Arbeit wird den organisch arbeitenden Chemikern sehr nützlich sein, da sie das Nachschlagen oft wesentlich erleichtert. — Unschön sind die angehefteten Geschäftsanzeigen.

G. Schulz: Tabellarische Uebersicht der im Handel befindlichen künstlichen organischen Farbstoffe. 3. Aufl. (Berlin, R. Gärtner's Verlag.)

Diese neue, wesentlich vermehrte und völlig umgearbeitete Auflage der mit Recht allgemein geschätzten Tabellen wird jedem sehr willkommen sein, der sich mit Farbstoffchemie beschäftigt. Von jedem Farbstoff sind die Handelsnamen, wissenschaftliche Bezeichnung, Constitution, Literatur, Eigenschaften und Anwendung angegeben. Es ist das beste Buch, welches auf diesem Gebiete vorhanden ist, verdient daher die allgemeinste Beachtung.

Schimmel & Cp. (Inhaber Gebr. Fritzsche): Bericht über ätherische Oele und Essenzen. (Leipzig 1896.)

Der October-Bericht gibt eine sehr beachtenswerthe Uebersicht über Neuerungen auf diesem Gebiete.

E. Täuber und R. Norman: Die Derivate des Naphtalins, welche für die Technik Interesse besitzen. (Berlin, R. Gärtner's Verlagsbuchh.) Geb. Pr. 18 M.

VI. Gruppe.

Glas, Thon, Cement, künstliche Steine.

Glas.

Entfärben von Glasmasse mit Hilfe von Selen und Selenverbindungen. Selen bezw. seine Verbindungen, die in grösserer Menge Glas rosenroth färben (vgl. Pat. 63 558 und 74 565), ergeben, in sehr geringer Menge dem Glassatze zugesetzt, nach G. Richter (D. R. P. Nr. 88 615), ein sehr gutes Entfärbungsmittel. Zur Entfärbung von einer Glasmasse, zu welcher 100 k Sand zugesetzt wurden, genügen 1 bis 5 g Selen. Das Vorentfärben der Glasmasse kann auch durch die gewöhnlichen Entfärbungsmittel, wie Braunstein, Salpeter erst erfolgen, und darauf der höchste Grad der Weisse durch Selen bezw. seine Verbindungen erzielt werden.

Herstellung von in der Masse gefärbtem Kupferrubinglas beliebiger Farbenabstufungen. Nach Goerisch & Cp. (D. R. P. Nr. 88 441) wird dem Kupferrubinglassatze beliebiger Zusammensetzung Antimon zwecks Reduction der im Glassatze vorhandenen Sauerstoffverbindung des Kupfers zu Metall zugesetzt.

Schwefelrubin wird in böhmischen Glashütten hergestellt (Sprechs. 1896, 692). Nachdem beobachtet worden ist, dass manche Gelbfärbungen des Glases in dickerer Schicht roth erscheinen, ist man mit Zuschlag von Schwefel und Kohle zu der schön und tief rubinrothen Färbung gelangt. Ein bleifreier Satz für weisses Glas verlangt auf 100 k reinsten Quarzsandes 10 k Schwefelblüthe und 1 bis 2 k Holzkohle. Je nach der Tiefe der gewünschten Farbe und namentlich der Wandstärke der herzustellenden Gläser wird der Zuschlag von Kohle innerhalb dieser Grenzen wechseln. Das zuerst in den gedeckten Hafen eingelegte Gemenge, den Hafen nur halb füllend, muss vollkommen lauter geschmolzen sein, ehe die nächste kleine Menge eingetragen wird. Nach Füllung des Hafens wird das Rubinglas wie das weisse Glas verarbeitet, und es bedarf nicht des Anwärmens, Anlaufens der Farbe, wie die Gold- und Kupferrubine, es ist rubinroth nach dem ersten Erkalten, verändert die

Farbe auch nicht bei mehrmaligem Anwärmen während der Arbeit. Als Beispiel eines Gemenges für Cathedralglas und glattes geblasenes Tafelglas, auch Hohlwaare und Butzenscheiben mit tief rother Farbe kann folgende Vorschrift gelten:

Reinster Quarzsand . . .	100 Th.
Calcin. Ammoniaksoda . .	50
Weisser Marmor	25
Schwefelblüthe	10
Kohle	1,50

Thonerdehaltiges Glas. Nach L. Appert (C. r. 122, 672) verhindert Thonerde die durch häufigen Temperaturwechsel hervorgerufene Entglasung oder verzögert sie wenigstens und gestattet ferner den Ersatz eines Theils des Alkalis durch Kalk. Die Kieselsäure kann bis zu 8 Proc. durch Thonerde ersetzt werden, wobei die Schmelzbarkeit ein wenig erhöht wird. Störend bei der Einführung der Thonerde in Gläser ist nur die durch den Eisengehalt der Thonerde hervorgerufene Färbung. Die Anwendung von Thonerde, am besten in Form von Feldspath, empfiehlt sich daher für die Fabrikation von Flaschenglas, weil sie den Ersatz beträchtlicher Mengen Alkali durch Kalk, also eine Verbilligung der Mischung gestattet, sodann aber wird sie auch für die Herstellung anderer Gebrauchsgegenstände, namentlich von Bechergläsern, empfohlen.

Pressglas. In amerikanischen Glashütten werden nach Am. Manuf. folgende Gemengsätze für Pressglas verwendet:

Weissglas.

Sand	100
Soda	36
Natronsalpeter	8
Kalkstein	13
Arsenik	0,5
Braunstein	0,15

Opakglas.

Sand	100
Kryolith	43
Zinkoxyd	9
Arsenik	0,6
Braunstein	0,3

In Frankreich und Belgien hat sich folgender Gemengesatz bewährt:

Sand	100
Soda	21
Potasche	8,5
Natronsalpeter	2
Kalkstein	27
Braunstein	0,5
Kobaltoxyd	0,005

Glasbrocken werden bis zu $^2/_3$ der Sandmenge zugesetzt.

Weissglas. Als praktisch bewährt werden u. a. folgende Gemengsätze von A. M. (Sprechs. 1896, 1326) empfohlen:

Bleikrystall zu klingenden Trinkgläsern und feinster Schleifwaare.

Reinster Quarzsand, Krystallsand . . .	100	k
Reine Potasche, 90 Proc.	33,33	k
Feinste eisen- und kupferfreie Mennige .	50	k
Reinstes Kalksteinmehl, Kalkspath, Marmor, dänische Kreide	8,66	k
Kalisalpeter	3,66	k
Braunstein als Entfärbung . .	100 bis 150	g
Bleikrystallscherben	100	k

Krystallglas für feines Tafelgeschirr.

Reinster Quarzsand, Krystallsand . . .	100	k
Soda, 90 Proc.	35	k
Reinste Mennige	8	k
Kalisalpeter	2	k
Kalk, wie oben	10	k
Arsenikmehl	0,5	k
Feinster Braunstein	150 bis 200	g
Rosa Kobaltoxydul, PKO	0,66	g
Krystallglasbrocken	100	k

Halbkrystall für gewöhnlichere Service.

Reinster Quarzsand	100	k
Reinste Soda, 90 Proc.	33,5	k
Reinster Kalk, wie oben	20	k
Kalisalpeter	2	k
Arsenikmehl	0,5	k
Feinster Braunstein	200 bis 250	g
Rosa Kobaltoxydul, PKO	1	g
Halbkrystallscherben	100	k

Böhmischer Krystall I.

Reinster Quarzsand	100	k
Ungarische Potasche, beste Marke . . .	35	k
Gebrannter Kalk	19	k
(oder Marmor, Kalkstein u. dgl. 26 k)		
Kalisalpeter	1,25	k
Grünes kohlensaures Nickeloxydul . .	7 bis 9	g
Böhmische Krystallglasscherben . . .	100	k

Glasschmelzwanne von C. Menzel (D. R. P. Nr. 87 311 u. 87 312). Um eine Verunreinigung der geschmolzenen Glasmasse durch von dem Ofengewölbe herabfliessende Glasur unmöglich zu machen, sind die Widerlager desselben gegen die Wannenwände zurückgesetzt, wodurch ein umlaufender Rand gebildet wird, von dem kleine Kanäle zur Abführung der flüssigen Glasur nach aussen führen. Zur Vermeidung des Leckwerdens der aus Formsteinen zusammengesetzten Glasschmelzwannen sind die Wandungen aus zwei Steinlagen unter Zwischenschaltung einer zusammenhängenden Schicht von Scharmotte, Sand oder dergl. hergestellt [1]).

1) Durch den Ministerialerlass vom 15. Mai 1895 wird unter 5 a den Glashütten verboten, Gase mit mehr als 0,02 bezw. 0,01 Vol.-Proc. schwefliger Säure aus den Essen austreten zu lassen. (Kaum ausführbar.)

Brennverfahren für Glashäfen und dergl. Nach E. Hatscher (D. R. P. Nr. 84 234) werden die Häfen und dergl. nach dem ersten Brennen vorsichtig abgekühlt und sodann nochmals bei höherer Temperatur gebrannt. Das Verfahren hat den Zweck, die nach dem ersten Brennen verbliebene Porosität zu beseitigen und den Häfen grössere Festigkeit zu geben.

Muffelofen von C. Mayer (D. R. P. Nr. 87 784) mit gemeinsamem transportabeln Feuerherd.

Abkühlen geschmolzener Glasmasse nach E. Gätke (D. R. P. Nr. 85 569). Um nach beendeter Läuterung die Kühlzeit der Glasmasse abzukürzen, werden über diese Luft-, Gas- oder Dampfströme geleitet. Soll nur einem Theile der geschmolzenen Glasmasse die zur Verarbeitung erforderliche Dickflüssigkeit gegeben werden, z. B. dem in den bekannten Ringen befindlichen, so wird die künstliche Abkühlung hierauf beschränkt.

Zum Einrussen von Hohlglasformen ist nach G. Gröndal (D. R. P. Nr. 86 541) unter einer mit einem Wassermantel umgebenen Hohlglasform, deren Boden durchlöchert ist, eine Lampe mit stark russender Flamme angeordnet.

Glasmacherpfeife von M. Söhnchen (D. R. P. Nr. 86 974); — Herstellung von Flaschen von P. B. Maussier (D. R. P. Nr. 85 810), — H. Münzel (D. R. P. Nr. 86 152), — L. Bouneu (D. R. P. Nr. 88 440).

Herstellung von Pressglas nach A. Trassl (D. R. P. Nr. 86 073), — Holzapfel & Hilgers (D. R. P. Nr. 85 495), — Maschinenfabrik Landsberg (D. R. P. Nr. 85 303), — P. Sievert (D. R. P. Nr. 84 506), — E. Böhm (D. R. P. Nr. 86 973), — G. Richter (D. R. P. Nr. 87 100), — C. F. Greiner (D. R. P. Nr. 87 733).

Zur Herstellung von Drahtglas wird nach C. H. Tondeur (D. R. P. Nr. 86 074) das Drahtgewebe durch geschmolzene Glasmasse gezogen und dann zwischen zwei Walzen hindurchgeführt, welche beides zu einer Drahtglasplatte vereinigen.

Die Herstellung von Glastafeln erfolgt nach A. Prospero (D. R. P. Nr. 86 877) durch Blasen in einer kastenartigen Form. — Nach N. M. Miller (D. R. P. Nr. 87 259) wird die Glastafel erst ausgewalzt, dann gepresst.

Absprengen von Glasgegenständen mittels Stichflamme. Um nach Goerisch & Cp. (D. R. P. Nr. 84 538 u. 85 234) die Stichflamme in einer schmalen Fläche auf die abzusprengenden Glasgegenstände auftreffen zu lassen, wird dieselbe durch von beiden Seiten gegen sie gerichtete Luftströme zusammengedrückt. — Absprengen von Gläsern nach M. Schubring (D. R. P. Nr. 88 521). — Vorrichtung zum Beschneiden von Hohlglas von B. Gruhl (D. R. P. Nr. 86 483).

Festhalten von Glasplatten beim Aetzen nach S. Puchner (D. R. P. Nr. 85 629); — Luftwascheinrichtung

an Sandstrahlapparaten nach A. Gutmann (D. R. P. Nr. 85 811).

Um Decorationen in Schmelzfarben auf Glas scharf zu umgrenzen, werden nach Jäckel & Cp. (D. R. P. Nr. 85 934) zunächst die Umrisse derselben in Emailfarben hergestellt und eingebrannt und dann erst die aus Metalloxyden bestehenden Schmelzfarben in die durch die Umrisse begrenzten Räume eingetragen und eingebrannt.

Zinkographischer Druck auf Tafelglas wird beschrieben (Sprechs. 1896, 841).

Mattätzen des Tafelglases wird besprochen (Sprechs. 1896, 1375). Es wird die Tafel mit dem Wachsrand versehen, dann auf den ebenen Aetztisch nahe der Abgussrinne gelegt und zuerst ganz schwache Flusssäure, bestehend aus 1 Th. frischer Säure und 6 bis 8 Th. Wasser, aufgegossen. Diese Mischung lässt man 2 bis 3 Minuten einwirken, wodurch am Glase festsitzende Unreinigkeit weggeätzt und eine ganz reine Glasfläche erzielt wird. Darauf wird die Tischplatte gehoben, so dass die Säure in den Ausguss rinnt, die Tafel wird mit reinem Wasser mehrmals abgespült und mit nassem Schwamm abgewischt, um jede Spur von Säure, sowie lose haftende, abgeätzte Glastheilchen zu entfernen. Nun muss man gleich, so lange die Tafel noch feucht ist, die Mattsäure sammt dem aufgerührten dicken Bodensatz etwa 1 cm hoch aufgiessen. Die Einwirkungsdauer der Mattsäure kann man nicht bestimmt angeben, da dies von der Beschaffenheit des Glases, sowie von der Güte und Qualität der Mattsäure abhängt. Frische, durch Neutralisirung von Flusssäure mittels Soda bereitete Mattsäure ätzt in 1 bis 2 Stunden matt, während man mit derselben Säure, wenn sie älter und mehrmals gebraucht worden ist, oft 6 Stunden lang ätzen muss, um ein vollständiges Matt zu erreichen. Die Säure wirkt nach und nach auf das Glas, es reiht sich gewissermaassen Korn an Korn. Wenn man die Säure unvorsichtiger Weise zu bald abgiesst, so erscheint die Tafel mit ungleichmässigen lichten und matten Flecken, und diese Ungleichmässigkeit in der Mattirung lässt sich selbst durch nochmalige Mattätzung nicht mehr beheben, es bleibt nichts anderes übrig, als die Tafel mittels der Sandblasmaschine zu mattiren. Lässt sich daher die Dauer der Aetzung nicht genau angeben, so ist es besser, wenn man die Säure länger einwirken lässt, denn eine längere Aetzung ist nie nachtheilig, mitunter lässt man auch während der ganzen Nacht die Mattsäure auf der Glastafel stehen. — Man soll auch nicht während des Mattätzens in der Mattsäure rühren oder mit dem Pinsel streichen, sonst wird die Aetzung wolkig, und die Tafel sieht wie zerkratzt aus, jeder Pinselstrich wird sichtbar. — Nach erfolgtem Mattiren wird die Mattsäure durch Neigen der Tischplatte in die Rinne abgegossen, gleichzeitig der dicke Satz mit weicher Bürste entfernt und beides zum Vorrath zurückgegossen. Man reinigt hierauf die Glastafel von beiden Seiten mit lauwarmem Wasser, wodurch die weissliche Kruste an der mattirten Fläche aufweicht und mit nassem Schwamm entfernt werden kann.

Emaille französischen Ursprungs auf Eisen, welche sich durch besondere Weisse auszeichnete, hatte nach O. Emmerling (Ber. deutsch. 1896, 1549) folgende Zusammensetzung:

Kieselsäure	36,69 Proc.
Bleioxyd	52,51
Kaliumoxyd	6,33
Natriumoxyd	0,60
Arsensäure	3,74
Spuren von Kobaltoxyd	
	99,87 Proc.

Die weisse Farbe wird also durch arsensaures Blei bewirkt. Eine solche Emaille, welche durch dünne Säuren bereits stark angegriffen wird, ist kein empfehlenswerther Ueberzug über eiserne Gebrauchsgegenstände.

Verfahren zur Herstellung gefleckter Emailwaare. Vom Schwelmer Emaillirwerk (D. R. P. Nr. 85 304) werden die Flecke bez. Musterungen durch Aufspritzen einer Aufschlämmung von Ultramarin im Wasser auf den getrockneten Emailauftrag und Brennen der Waare erzeugt.

Thonwaaren.

Zur Bestimmung der Alkalien in feuerfestem Thon bez. Steinen schliesst C. Reinhardt (Stahleisen 1896, 444) die Probe mit Flusssäure und Schwefelsäure auf.

Hochfeuerfeste Thone der Thonwaarenfabrik Oberbris hatten nach Untersuchung des Chemischen Laboratoriums für Thonindustrie (Thonzg. 1896, 1) geglüht folgende Zusammensetzung:

	I	II	III
Kieselsäure	55,39	49,82	58,12
Thonerde	42,36	46,87	38,90
Eisenoxyd	1,41	1,81	0,90
Kalk	0,46	1,21	1,20
Magnesia	0,15	0,16	0,30
Alkalien	0,54	0,61	0,75

Der Normalkegel 35 zeigt folgende Zusammensetzung:

Kieselsäure	53,68
Thonerde	44,16
Eisenoxyd	0,93
Kalk und Magnesia	—
Alkalien	1,21

Reine geglühte Thonsubstanz würde bestehen aus:

Kieselsäure	53,8
Thonerde	46,2

Würde man den Schmelzpunkt der Thone nach der Analyse schätzen, so würde zweifelsohne folgende Reihe sich ergeben: Probe III, Probe I, Kegel 35, Probe II. Die praktische Probe zeigte jedoch, dass zwischen den drei letzten Proben kein sichtbarer Unterschied hinsichtlich des Schmelzpunktes zu erkennen war. — Eigenartiger Weise war die Probe III die schwerer schmelzbare. Obgleich sie der Zusammensetzung nach hätte erheblich unter Kegel 35 stehen müssen, stand dieselbe sichtbar über Kegel 35. Ein Grund kann dafür nicht angegeben werden. Leider ist durch die Schmelzpunktbestimmungen nicht mit Gewissheit zu ermitteln, ob die Unterschiede erheblich sind. Es dürfte eine dankenswerthe Aufgabe sein, die Thone, welche Kegel 35 gleichwerthig oder bessere sind, einer vergleichenden Prüfung zu unterziehen, um zu ermitteln, ob nicht zweckmässig zwischen Kegel 35 und 36 Zwischenstufen

einzuführen seien. — Ein Umstand, der wohl nicht ausser Betracht gelassen werden darf, ist der, dass die Proben I und II und der Normalkegel 35 vor dem Versuche nur schwach geglüht waren, während die Probe III als scharf geglühte Scharmotte wohl schon längere Zeit einer höheren Temperatur ausgesetzt war. Es liegt also die Möglichkeit vor, dass durch längeres schärferes Brennen eines Thones derselbe widerstandsfähiger gegen hohe Temperaturen wird.

Steine, welche gegen schmelzende Alkalien und Schwefelalkalien beständig sind. In Norwegen, Südtyrol und Nordamerika findet sich ein Gestein, welches den Namen Topfstein (Lavezstein, Giltstein, Lavezzi, Pierre Mollaire) führt; dasselbe ist an sich weich, so dass sich leicht daraus Gefässe schneiden lassen, die durch ein einfaches Brennen nicht unbedeutende Festigkeit erlangen. Das Gestein ist ein Gemisch von Talk, Chlorit und Dolomit; daraus geschnittene Steine haben sich als Ausfütterung für Oefen, in welchen Alkalien und Schwefelalkalien geschmolzen werden, sehr gut bewährt. Topfstein aus Norwegen hatte nach W. Hempel und W. Jezierski (Chem. Ind. 1896, 179) folgende Zusammensetzung:

SiO_2	44,3 Proc.
CaO	3,4
Fe_2O_3	4,2
FeO	7,6
Al_2O_3	4,3
MgO	20,7
Na_2O	4,7
Cl	0,2
H_2O	10,6

Ein Stückchen gebrannter Topfstein verlor in schmelzender Soda in einer Stunde 0,4 Proc., in Schwefelnatrium nur 0,02 Proc. — Um ein gleichwirkendes Gemenge herzustellen, wurde Lehm folgender Zusammensetzung:

SiO_2	72,82 Proc.
Fe_2O_3	4,04
Al_2O_3	10,48
CaO	0,62
MgO	0,31
Na_2O	5,66
CO_2	0,09
H_2O	5,63

gemischt mit Magnesia aus Stassfurt:

SiO_2	3,42 Proc.
Fe_2O_3	0,12
Al_2O_3	5,15
MgO	83,76
Cl	0,65
SO_4	1,89
CO_2	0,75
H_2O	3,97

bez. Dolomit von Ostrau:

SiO_2	5,13	Proc.
Fe_2O_3	2,33	
FeO	1,56	
CaO	27,86	
MnO	2,76	
MgO	16,84	
CO_2	42,35	
H_2O	0,8	

Versuche ergaben, dass ein Gemisch aus 100 Th. Magnesia und 142 Th. Lehm widerstandsfähiger gegen Alkalien, aber weniger feuerfest ist als Topfstein; ferner, dass ein aus einem Gemisch von 236 Th. Dolomit mit 325 Th. trockenen Lehms oder 384,6 Th. grubenfeuchten Lehms hergestellter Stein in hohem Maasse gegen schmelzende Alkalien widerstandsfähig ist, so dass er den natürlichen Topfstein in dieser Eigenschaft völlig zu ersetzen vermag, denselben in Bezug auf Feuerbeständigkeit jedoch wesentlich übertrifft.

Putschirner Thon bei Karlsbad enthält nach B. Z. (Sprechs. 1896, 104) nach dem Trocknen bei 120°:

Kieselsäure	56,0
Thonerde	30,0
Magnesiaoxyd	0,2
Alkalien	1,7
Glühverlust	12,1

Der geschlämmte Thon gibt je nach der Schlämmung 75 bis 80 Proc. Schlämmproduct. Derselbe brennt sich im Steingut-Rauhofen weiss, mit etwas gelblichem Stich und ist zur Fabrikation von weissem und rahmfarbigem Steingut besonders geeignet. Eine gute, brauchbare weisse Steingutmasse aus Putschirner Thon ist:

Geschlämmter Putschirner Thon	50	100 k Masse werden mit einer wässerigen Lösung v. 90 g schwefels. Kobalt, gefällt m. Ammoniak, gebläut.
Kaolin	15	
Kies	30	
Feldspath	5	

Elfenbeinfarbige Masse:

Geschlämmter Putschirner Thon	30
Sideroliththon von Preschen	20
Kaolin	15
Kies	30
Feldspath	5

Beide Massen benöthigen zum Garbrennen als Rauhwaare eine Temperatur von beginnender Feldspathschmelze. Eine hierzu passende rissefreie Glasur, welche bei etwa 1100° schmilzt, ist:

Fritte:

Kies	25,0	100 k Fritte gebläut mit 8 g RKO, Kobaltoxyd.
Zettlitzer Kaolin	21,6	
Feldspath	10,0	
Kreide	5,0	
Krystallisirter Borax	15,0	
Mennige	23,4	

Schwedische Thone untersuchte Cronquist (Techn. Tidskr. 1895; Thonzg. 1896, 147); für die Feuerfestigkeit entspricht 6 der Platinschmelzhitze. Platin schmilzt sehr verschieden, je nachdem die Ofenatmosphäre oxydirend oder reducirend ist. Es ist dies der Grund, dass auch Seger von dem Platin als Temperatur-Anzeiger abgegangen ist. Die Schmelztemperatur einer Legirung von 2 Platin und 1 Gold ist maassgebend für die Feuerfestigkeit der 5. Klasse der sehr feuerfesten Materialien, wie diejenige von mit einander legirten gleichen Theilen Platin und Gold für die feuerfesten Materialien der 4. Klasse u. s. w. Nach Cronquist's Verfahren bestimmt stellt die Feuerfestigkeit die nachverzeichneten Thone in die dabei vermerkten Klassen:

Name bez. Fundort der Thone	Kieselsäure	Thonerde	Eisenoxyd	Kalkerde	Magnesia	Alkalien	Feuerfestigkeits-Klasse
Höganäs, ordinär, Schweden . . .	68,7	26,4	1,6	0,4	0,5	2,4	4.
Bjuf, Marke „F." „ . . .	54,2	42,0	1,6	0,5	0,5	1,2	6.
„ „ „K." „ . . .	65,6	28,1	2,3	1,1	1,3	1,6	4.
Ljungsgård, prima, „ . . .	53,9	41,1	1,7	0,8	1,6	1,5	6.
Stabbarp, „ „ . . .	60,8	36,1	1,7	0,5	0,2	0,7	6.
Billesholm, Thon, „ . . .	67,6	25,9	2,6	0,8	—	3,1	3.
„ Thonschiefer, Schweden	51,5	42,9	2,2	1,3	1,2	0,5	6.
Glenboig, Marke Stern, Schottland .	62,1	33,1	3,0	0,9	Spur	0,9	6.
Stourbridge, „ „ , England .	77,4	19,8	1,3	0,3	0,3	0,9	6.
Garnkirk, „ „ , „ .	52,6	42,9	1,2	0,5	1,0	1,8	6.
Passau, „ „ , Deutschland	59,6	36,4	1,9	1,2	Spur	0,9	5.
Andenne, „ „ , Belgien . .	57,5	37,4	2,1	1,2	0,8	1,4	5.
St. Etienne, „ „ , Frankreich .	65,1	30,8	1,6	1,0	—	1,5	6.
Sheffield, Garnister, England . .	93,9	4,6	0,8	0,4	0,1	0,2	6.

Glasursand von Karlshöhe bei Fürstenwalde hatte nach Chem. Laboratorium für Thonindustrie (Thonzg. 1896, 794) folgende Zusammensetzung:

Kieselsäure	93,13 Proc.
Thonerde	3,52
Eisenoxyd	0,76
Kalk, Magnesia	0
Alkalien	2,18
Glühverlust	0,51

Empfohlen werden folgende Glasurmischungen:

Farblos: 569 g Mennige,
87 g geschlämmter quarzfreier Kaolin,
332 g Karlshöher Sand,
12 g Zinnoxyd.

Braun: 506,3 g Mennige,
104,6 g geschlämmter quarzfreier Kaolin,
313,2 g Karlshöher Sand,
75,9 g Eisenoxyd (caput mortuum).

Schwarz:	550	g Mennige,
	80	g quarzfreier geschlämmter Kaolin,
	220	g Karlshöher Sand,
	75	g Eisenoxyd (caput mortuum),
	75	g Braunstein.

Fürstenwalder Glasursand hatte nach Angabe desselben (Thonzg. 1896, 519) folgende Zusammensetzung:

Kieselsäure	87,07
Thonerde	6,50
Eisenoxyd	1,52
Kalk	0,34
Magnesia	0,20
Alkalien	2,30
Glühverlust	2,07

Die sog. rationelle Analyse ergab:

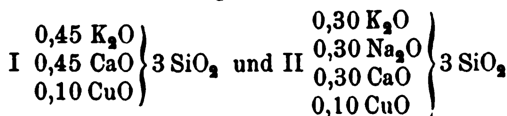
Quarz	74,00
Feldspath	10,70
Thonsubstanz	15,30

Blaue Druckfarben für Steingut unter Glasur.

Bleiglätte	48	30	60	42	22
Spiessglanz . . .	18	14	30	—	—
Braunstein . . .	12	14	10	17	20
Antimonglas . . .	18	—	—	41	50
Zaffer	4	42	—	—	8
Salpeter	—	—	—	—	50

Die Farben werden im Glattofen gefrittet, dann gewaschen und gemahlen. (Sprechs. 1896, 1199.)

Türkisblaue Scharffeuerglasuren auf Seger-Porzellan u. dgl. Nach umfassenden Versuchen von H. Hecht (Thonzg. 1895, 471) schien die Herstellung einer türkisblauen Porzellanglasur nur möglich unter Verwendung eines möglichst alkalireichen, thonerdefreien Glases, welches durch Zusatz einer zweiten, die Strengflüssigkeit fördernden Base, ohne die blaue Färbung des Alkali-Kupferglases zu stark zu beeinflussen, hinreichend zähflüssig zu machen war. Die Gläser



$$\text{I}\ \left.\begin{matrix}0{,}45\ K_2O\\0{,}45\ CaO\\0{,}10\ CuO\end{matrix}\right\}3\,SiO_2\quad\text{und II}\ \left.\begin{matrix}0{,}30\ K_2O\\0{,}30\ Na_2O\\0{,}30\ CaO\\0{,}10\ CuO\end{matrix}\right\}3\,SiO_2$$

zeigen eine blaue Farbe, die in dem alkalireicheren letzteren Glase stärker hervortritt, als in dem Glase Nr. I. Da indessen die thonerdefreien, stark kalkhaltigen Gläser bei der für das Brennen von Porzellan erforderlichen langen Dauer des Abkühlens in hohem Maasse Entglasungserscheinungen aufweisen, eine grössere Menge Thonerde aber eine Grünfärbung der Kupfergläser verursacht, so musste nach einem die Färbung möglichst wenig beeinflussenden und zugleich die Leichtflüssigkeit entgegenwirkenden Zusatz an Stelle der Thonerde gesucht werden. Dieser Körper wurde in dem Zinkoxyd gefunden. — Um das Kali in den

Glasurversatz in unlöslicher Form (ohne Anwesenheit von Thonerde wie im Feldspath) einführen zu können, wurde dasselbe mit Zinkoxyd und Kieselsäure 1) zu einer alkaliärmeren, 2) zu einer alkalireicheren und 3) zu einer zinkoxydreichen Fritte zusammengeschmolzen.

I. Alkaliärmere Fritte. $1\ K_2O : 1\ ZnO : 6\ SiO_2$
geschmolzen aus:

138 g calcin. Potasche 81 g Zinkoxyd 360 g Sand von Hohenbocka	Mol.-Gew. zu 535 berechnet.

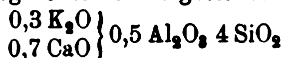
II. Alkalireichere Fritte. $2\ K_2O : 1\ ZnO : 6\ SiO_2$
geschmolzen aus:

276 g calcin. Potasche 81 g Zinkoxyd 260 g Sand von Hohenbocka	Mol.-Gew. zu 629 berechnet.

III. Zinkoxydreiche Fritte. $1\ K_2O : 2\ ZnO : 6\ SiO_2$
geschmolzen aus:

138 g calcin. Potasche 162 g Zinkoxyd 360 g Sand von Hohenbocka	Mol.-Gew. zu 616 berechnet.

Mit den Fritten I und II wurden zunächst den gewöhnlichen Seger-Porzellanglasuren analoge Glasuren hergestellt:



$$\left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O\\0{,}7\ CaO\end{matrix}\right\}0{,}5\ Al_2O_3\ 4\ SiO_2$$

nur mit der Abweichung, dass alkalireichere, möglichst thonerdefreie Mischungen versucht wurden, die an Stelle von Thonerde Zinkoxyd erhielten. Die Glasuren 1 bis 4, entsprechend:

1.	$\left.\begin{matrix}0{,}5\ K_2O\\0{,}5\ CaO\end{matrix}\right\}$ 0,5 ZnO 4 SiO_2 + 2,5 Proc. CuO	gemischt aus	267,5 g Fritte I 50,0 g Marmor 60,0 g Sand von Hohenbocka 8,0 g Kupferoxyd
2.	$\left.\begin{matrix}0{,}5\ K_2O\\0{,}5\ MgO\end{matrix}\right\}$ 0,5 ZnO 4 SiO_2 + 2,5 Proc. CuO	" "	267,5 g Fritte I 42,0 g Magnesit 60,0 g Sand von Hohenbocka 8,0 g Kupferoxyd
3.	$\left.\begin{matrix}0{,}5\ K_2O\\0{,}5\ BaO\end{matrix}\right\}$ 0,5 ZnO 4 SiO_2 + 2,5 Proc. CuO	" "	267,5 g Fritte I 98,5 g Witherit 60,0 g Sand von Hohenbocka 8,0 g Kupferoxyd
4.	1 K_2O 0,5 ZnO 4 SiO_2 + 2,5 Proc. CuO	" "	314,5 g Fritte II 60,0 g Sand von Hohenbocka 8,0 g Kupferoxyd

wurden mit je 0,05 Mol. Zettlitzer Kaolin = 13 g vermahlen (um denselben beim Glasiren und Trocknen eine gewisse Haftbarkeit auf dem Scherben zu geben), auf verglühtes Seger-Porzellan aufgetragen und bei Kegel 7 bis 8 und 10 bis 11 gebrannt. Die bei Kegel 7 bis 8 gebrannten Stücke kamen haarrissefrei aus dem Ofen und mit türkisblauer Farbe, die schärfer gebrannten Väschen, ebenfalls von blauer Farbe, wurden von der Glasur zerrissen. — Um die Decorationsfähigeit der Glasur mit Gold-

oder Muffelfarben zu erproben, wurden die Versuchsstücke in der Muffel auf sog. Muffelfeuer erwärmt; dabei zeigten alle, mit Ausnahme der mit Glasur 4 versehenen, Stücke Entglasungserscheinungen, die sich als theilweise Erblindungen auf der Oberfläche der Glasur bemerkbar machten. Aehnliche Erscheinungen von theilweiser Erblindung hatte man bei dem weiter oben angeführten Glase von Schott, welches man zur Herstellung einer Seladonglasur auf Seger-Porzellan verwendete, ebenfalls schon bemerkt. Es ist dies bei den Glasuren 1 bis 3 jedenfalls auf die Gegenwart von Ca, Mg oder Ba in den fast thonerdefreien Gläsern, und bei dem Schott'schen Glase auf das gänzliche Fehlen von Alkalien zurückzuführen. Die magnesiahaltige Glasur war scheinbar am ausgesprochensten blau gefärbt. Versuche mit alkalireicheren bezw. kieselsäurereicheren Glasuren, welche in der Absicht unternommen wurden, das Erblinden der Glasurschicht beim nochmaligen Anwärmen und langsamen Erkalten in der Muffel zu beseitigen, blieben mit den Mischungen 5 bis 8 erfolglos:

$$5.\ \left.\begin{array}{l}0{,}8\ K_2O\\0{,}2\ MgO\end{array}\right\}\begin{array}{l}0{,}5\ ZnO\\0{,}05\ Al_2O_3\end{array} + 4{,}1\ SiO_2$$

hergestellt aus
188,7 g Fritte II
107,0 g Fritte I
16,8 g Magnesit
13,0 g Zettlitzer Kaolin
60,0 g Sand von Hohenbocka

$$6.\ \left.\begin{array}{l}0{,}7\ K_2O\\0{,}3\ MgO\end{array}\right\}\begin{array}{l}0{,}5\ ZnO\\0{,}05\ Al_2O_3\end{array} + 4{,}1\ SiO_2$$

hergestellt aus
125,8 g Fritte II
160,5 g Fritte I
25,2 g Magnesit
13,0 g Zettlitzer Kaolin
60,0 g Sand von Hohenbocka

$$7.\ \left.\begin{array}{l}0{,}6\ K_2O\\0{,}4\ MgO\end{array}\right\}\begin{array}{l}0{,}5\ ZnO\\0{,}05\ Al_2O_3\end{array} + 4{,}1\ SiO_2$$

hergestellt aus
62,9 g Fritte II
214,0 g Fritte I
33,6 g Magnesit
13,0 g Zettlitzer Kaolin
60,0 g Sand von Hohenbocka

$$8.\ \left.\begin{array}{l}0{,}8\ K_2O\\0{,}2\ MgO\end{array}\right\}\begin{array}{l}0{,}5\ ZnO\\0{,}05\ Al_2O_3\end{array} + 5{,}5\ SiO_2$$

hergestellt aus
188,7 g Fritte II
107,0 g Fritte I
16,8 g Magnesit
13,0 g Zettlitzer Kaolin
144,0 g Sand von Hohenbocka

Die mit je 2,5 Proc. Kupferoxyd versetzten Mischungen waren gleichfalls ausnahmslos blau gefärbt. — Obgleich die Glasur 4 auch für Muffeldecor in jeder Hinsicht befriedigte, wurde doch versucht, wie sich einerseits kieselsäurereichere, andererseits zinkoxydreichere Mischungen (auch unter Anwendung von Fritte III) in Bezug auf Farbe und haarrissefreies Halten auf dem Porzellan verhielten, namentlich um zu versuchen, ob man auf die eine oder die andere Weise zu noch schwererflüssigen, befriedigenden Glasuren gelangen könnte.

a. Kieselsäurereiche Glasuren mit etwa 2,5 Proc. CuO.

$$9.\ 1\ K_2O\ \begin{array}{l}0{,}5\ ZnO\\0{,}05\ Al_2O_3\end{array} + 6{,}1\ SiO_2$$

hergestellt aus
314,5 g Fritte II
180,0 g Sand von Hohenbocka
13,0 g Zettlitzer Kaolin

10.	$1\ K_2O \begin{matrix} 0{,}5\ ZnO \\ 0{,}10\ Al_2O_3 \end{matrix} + 6{,}2\ SiO_2$	hergestellt aus	314,5 g Fritte II 180,0 g Sand von Hohenbocka 26,0 g Zettlitzer Kaolin
11.	$1\ K_2O \begin{matrix} 0{,}5\ ZnO \\ 0{,}05\ Al_2O_3 \end{matrix} + 8{,}1\ SiO_2$	hergestellt aus	314,5 g Fritte II 300,0 g Sand von Hohenbocka 13,0 g Zettlitzer Kaolin
12.	$1\ K_2O \begin{matrix} 0{,}5\ ZnO \\ 0{,}01\ Al_2O_3 \end{matrix} + 8{,}2\ SiO_2$	hergestellt aus	314,5 g Fritte II 300,0 g Sand von Hohenbocka 26,0 g Zettlitzer Kaolin
13.	$1\ K_2O \begin{matrix} 0{,}5\ ZnO \\ 0{,}05\ Al_2O_3 \end{matrix} + 5{,}1\ SiO_2$	hergestellt aus	314,5 g Fritte II 120,0 g Sand von Hohenbocka 13,0 g Zettlitzer Kaolin

Diese Glasuren sind schwerer flüssig als Glasur 4; sie gehen aber hinsichtlich der Farbe schon stark in seladonfarbene Töne über, neigen zum Entglasen und zerreissen den Scherben. Am besten verhalten sich noch die thonerdereichsten Glasuren Nr. 10 und 13.

b. Zinkoxydreichere Glasuren mit etwa 2,5 Proc. CuO.

14.	$1\ K_2O \begin{matrix} 0{,}6\ ZnO \\ 0{,}05\ Al_2O_3 \end{matrix} + 5{,}1\ SiO_2$	hergestellt aus	251,6 g Fritte II 107,0 g Fritte I 84,0 g Sand von Hohenbocka 13,0 g Zettlitzer Kaolin 9,0 g Kupferoxyd
15.	$1\ K_2O \begin{matrix} 0{,}7\ ZnO \\ 0{,}05\ Al_2O_3 \end{matrix} + 5{,}1\ SiO_2$	hergestellt aus	188,7 g Fritte II 214,0 g Fritte I 48,0 g Sand von Hohenbocka 13,0 g Zettlitzer Kaolin 9,0 g Kupferoxyd
16.	$1\ K_2O \begin{matrix} 0{,}6\ ZnO \\ 0{,}05\ Al_2O_3 \end{matrix} + 4{,}1\ SiO_2$	hergestellt aus	251,6 g Fritte II 107,0 g Fritte I 24,0 g Sand von Hohenbocka 13,0 g Zettlitzer Kaolin 8,0 g Kupferoxyd
17.	$1\ K_2O \begin{matrix} 0{,}7\ ZnO \\ 0{,}05\ Al_2O_3 \end{matrix} + 4{,}3\ SiO_2$	hergestellt aus	188,7 g Fritte II 214,0 g Fritte I 13,0 g Zettlitzer Kaolin 8,0 g Kupferoxyd
18.	$1\ K_2O \begin{matrix} 1{,}25\ ZnO \\ 0{,}05\ Al_2O_3 \end{matrix} + 5{,}1\ SiO_2$	hergestellt aus	157,3 g Fritte II 308,0 g Fritte III 30,0 g Sand von Hohenbocka 13,0 g Zettlitzer Kaolin 10,0 g Kupferoxyd

Von diesen Glasuren werden die kieselsäureärmsten Mischungen 16 und 17 haarrissig, bezw. zerreissen bei etwas zu starkem Feuer den Porzellan-Scherben, während die Glasuren 14, 15 und 18, bei Kegel 7 bis 8 aufgebrannt, befriedigende Resultate in Bezug auf haarrissefreies Halten, Farbe und Decorationsfähigkeit zeigen. Von den vorstehend besprochenen Glasuren können die Nummern 4 und 18 aber als die brauchbarsten gelten und gleichzeitig den Beweis liefern, dass auf Seger-Porzellan und ähnlichen Fabrikaten allein mit Anwendung von Kupfer-

oxyd in oxydirendem Feuer türkisfarbige Glasuren herstellbar sind. Das zu den Versuchen verwendete Porzellan war entsprechend:

25 Proc. Thonsubstanz,
45 „ Quarz,
30 „ Feldspath,

aus:

33,9 Proc. Löthainer Thon,
36,6 „ Sand von Hohenbocka,
30,0 „ Feldspath

hergestellt worden.

Aventuringlasuren. H. Mackler (Thonzg. 1896, 207) versuchte eine Nachbildung der Erzeugnisse der Rockwood Pottery Comp. auf der Columbischen Ausstellung, welche Aventurinbildung in der Glasur zeigten. Er versetzte Weber'sches Normalglas von der Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix} 0{,}25\ K_2O \\ 0{,}25\ Na_2O \\ 0{,}50\ CaO \end{matrix}\right\} 3\,SiO_2$$

mit wechselnden Mengen von Cu_2O und FeO in der Voraussicht, Kupferaventurin zu erhalten. Die erhaltenen Glasflüsse zeigten, dass in der That Aventurin entstand, doch mussten Temperaturen angewendet werden, welche den Seger'schen Kegeln 10 bis 12 entsprachen. Um zu sehen, ob es nicht möglich sei, den gleichen Erfolg bei niedriger Temperatur zu erreichen, wurde ein Glas gewählt, bei welchem $^3/_4$ Aeq. SiO_2 durch B_2O_3 ersetzt wurden. Dasselbe wurde erhalten durch Zusammenschmelzen von:

345 g calcin. Potasche,
955 g krystall. Borax,
500 g Marmor,
1350 g gemahlenem Sand,
310 g Borsäurehydrat.

Diesem Glase kommt die Formel zu:

$$\left.\begin{matrix} 0{,}25\ K_2O \\ 0{,}25\ Na_2O \\ 0{,}50\ CaO \end{matrix}\right\} 2{,}25\,SiO_2\ 0{,}75\,B_2O_3.$$

Dieses Glas, welches schon bei Kegel 9 geläutert ist, während das Normalglas erst bei Kegel 10 blank wird, wurde nach Pettenkofer's Vorschrift im feingemahlenen Zustande mit 5 Proc. Cu_2O und 5 Proc. FeO versetzt und in verschieden grossen Tiegeln im Porzellanbrand eingeschmolzen. Man erhielt jedoch nur durchsichtige grüne Glasschmelzen. Die Versuche wurden wiederholt, jedoch das Einschmelzen in einem Porzellanbrande vorgenommen, in welchem kupferoxydulrothes Porzellan gebrannt wurde. Die im reducirenden Feuer gebrannten Schmelzen hatten theilweise die charakteristische leberbraune Färbung und waren mit glänzenden goldenen Flittern durchsetzt, an der Oberfläche war aber ein klares grünes Glas entstanden, wie es die bei oxydirender Flammenbeschaffenheit geschmolzenen Proben zeigten. In den grossen Tiegeln,

welche die meiste Glasmasse enthielten, trat die Aventurinbildung am stärksten auf, weil hier die Abkühlung eine langsamere war. Ein grosser Tiegel, welcher mit der erwähnten Kupfereisenglasmischung angefüllt und mit einem Deckel versehen war, wurde in eine Kapsel mit gemahlenem Sand gestellt und vollständig mit einer dichten Sandschicht umgeben; nach dem Brennen zeigte sich, dass in dieser Probe die Krystallflitter besonders schön ausgebildet waren. Die Bildung der Kupferaventurine ist also von dem Einschmelzen der Kupfer-Eisen-Mischung im reducirenden Feuer abhängig und an ein langsames Abkühlen der Schmelze geknüpft. — Nachdem es gelungen war, mit Sicherheit im Porzellanbrande aventurinartige Schmelze zu erzielen, glasirte man einige Scherben mit den gleichen Mischungen, nachdem dieselben, wie bei Glasuren üblich ist, feingemahlen waren. Die glasirten Scherben wurden ebenso, wie die Schmelze im reducirenden Feuer gebrannt, wobei Sorge für langsames Abkühlen getragen war. Die gut geflossene Glasur zeigte einen lüsterartigen Glanz, war grün gefärbt und wies vereinzelte braune Flecken auf; krystallinische Ausscheidungen waren jedoch nicht sichtbar. Die Ursache der Grünfärbung konnte nur darin zu suchen sein, dass die reducirende Feuerbeschaffenheit nicht energisch genug auf die dünne Glasurschicht wirkte. Um eine kräftige Reduction herbeizuführen, versetzte man die Glasur mit Kohlen- und Graphitstaub, ohne jedoch die gewünschte Wirkung zu erhalten. Auch das Erhöhen des Gehalts an Eisenoxydul zu kräftigerer Reduction des Kupfers war wirkungslos. Selbst das Versetzen der Glasur mit Eisenstaub, Zinkstaub, Zinnspänen und arseniger Säure führte nicht weiter. Es wurde zwar eine kupferoxydulrothe Glasur erzielt, die gewünschte Aventurinbildung blieb jedoch aus. Die Versuche, durch langsames Abkühlen eine Flitterbildung zu erreichen, war ergebnisslos. Das langsame Abkühlen wurde in der Weise erzielt, dass die Versuchsstücke in eine kleine Kapsel gestellt wurden, die von einer grösseren umschlossen war. Zur Ausfüllung des entstandenen Zwischenraumes wurde Sand benutzt, um eine möglichst dicke Umhüllung herbeizuführen. Da trotz Anwendung aller in der Keramik verwendbaren Hilfsmittel die gewünschte Aventurinbildung nicht zu erzielen war, musste angenommen werden, dass die Rockwood-Geschirre keine Kupferaventuringlasur tragen. — Versuche mit Chromaventurin gaben auch nicht den gewünschten Erfolg. — Leichtflüssiges Glas wurde nun mit Eisenoxyd gesättigt. Die Glasuren zeigten einen schönen Spiegel. In der Glasur mit 25 Proc. Fe_2O_3 waren graue metallglänzende Krystallflitter zu bemerken, welche Erscheinung bei den Glasuren mit höherem Fe_2O_3gehalt in verstärktem Maasse auftrat. Die Wirkung dieser Aventuringlasuren wurde jedoch durch die dunkle Färbung der amorphen Glasurmasse sehr beeinträchtigt. An Stelle des Eisenoxyds nahm man gepulvertes Eisen, und erhielt bei einem Zusatz von 20 Proc. eine durchsichtige gelbe Glasur, welche mit einer Unmenge goldgelber Blättchen durchsetzt war. An manchen Stellen lagen die Ausscheidungen so dicht neben- und übereinander, dass sie dunkle Flecke bildeten, welche aber auch in goldigem Glanze schillerten.

Bei einem Gehalt von 15 Proc. Fe traten die Ausscheidungen in geringerer Menge auf. Man versetzte ferner 100 g des leichtflüssigen Glases mit 25,8 g FeO (entsprechend 20 g Fe). Die bei Kegel 9 gebrannten Versuchsstücke trugen auch durchsichtige gelbe Glasuren mit Krystallblättchen. Ein Versatz von 100 g Glasfluss mit 12,9 g FeO und 14,3 g Fe_2O_3 (entsprechend je 10 g Fe) gab eine schöne durchsichtige Aventuringlasur, welche gleichmässig mit goldglänzenden Blättchen durchsetzt ist. Bislang waren die Proben auf weisses Steingut aufgetragen, auf welchem die Glasur haarrissig wurde; jetzt wurde auf Anrathen von Heinecke ein rother Scherben genommen, wie dies auch bei dem amerikanischen Fabrikat der Fall ist. Eine Masse von folgender Zusammensetzung:

50 Th. Thonsubstanz,
45 „ Quarz,
5 „ Feldspath

wurde durch Mischen von

579 g Helmstädter Thon,
389 g gemahlenem Sand,
32 g Feldspath

hergestellt und hatte, bei Kegel 7 bis 8 gebrannt, einen schönen rothen Scherben, auf welchem die Glasur rissefrei hielt. Wie bei dem Chromaventuringlase zeigt sich auch hier wieder, dass die Farbe der Krystallblättchen von der Farbe der Mutterlauge abhängig ist. Während dieselben in einer hellgelben Glasur goldgelb erscheinen, erstrahlen sie nach einem Zusatze von 4 Proc. Kupferoxyd zu der Glasurmischung in silberähnlichem Glanze. — Die Ausscheidungen in dem kupferfreien Eisenaventuringlase haben so grosse Aehnlichkeit mit denjenigen des Kupferaventurins, dass sich die Meinung aufdrängt, die Ausscheidungen des Eisenglases seien dieselben wie diejenigen des Kupferglases, was auch nicht unmöglich erscheint, wenn man bedenkt, dass der venetianische Aventurin mindestens die gleiche Menge Eisen- wie Kupferverbindungen enthält. Schon Pettenkofer sagt, dass bei der Annahme, die Krystalle seien regulinisches Kupfer in einer bräunlichen Glasmasse, der Bedeutung des nach allen Analysen beträchtlichen Eisengehaltes keine Rechnung getragen werden kann, da das Eisenoxydul grüne Gläser gibt. Rühren hingegen die ausgeschiedenen Krystalle vom Eisen her, so wäre die Erklärung für das Aussehen des Aventuringlases ziemlich einfach, da durch Mischung des entstandenen rothen Hämatinons mit dem durch das noch in Lösung befindliche Eisenoxydul grün gefärbten Glase jene bekannte braune nur durchscheinende Glasmasse entstehen dürfte. Dass thatsächlich eine Hämatinonbildung bei dem venetianischen Aventurin auftritt, beweist ein vorliegendes Stück dieses Glases, welches deutliche Flecke und Adern von Hämatinon aufweist. Die Annahme, dass die Ausscheidungen im venetianischen und im Eisenaventurin aus demselben Körper bestehen, wird hinfällig, sobald ein Kupferaventuringlas hergestellt wird, welches kein Eisen enthält und bei welchem die Krystallflitter mit den-

jenigen des venetianischen Aventurins übereinstimmen. Es ist aber ein Kupferaventuringlas, welches kein Eisen enthält, nicht bekannt und hatten sich bei den Versuchen, mit anderen Reductionsmitteln als Eisen ein Kupferaventuringlas zu erhalten, nur Kupferkugeln abgeschieden; man erzielte theilweise zwar Hämatinonbildung, aber die Herstellung von Aventuringläsern gelang nur bei Gegenwart von Eisen und seinen Oxydationsstufen. Weitere Versuche in dieser Richtung müssen Aufklärung bringen, und ist auch noch der Nachweis zu führen, ob die Krystalle im Eisenaventurin von denjenigen im venetianischen Aventurin nicht verschieden sind.

Aventuringlasur. L. Petrik (Sprechs. 1896, 548) ist der Ansicht, dass bei den Rockwood-Waaren der gelbbraune Ton der Aventuringlasur nur von in der Glasur gelöstem Eisenoxyd stammen kann, und dass demnach die Krystalle auch nur Eisenoxyd, künstlicher Hämatit, sein können. Bei näherer Betrachtung der Gefässe kam der Gedanke, dass die Krystallausscheidung nicht, wie bei wirklicher Aventurinbildung, während der Abkühlung stattfindet, sondern dass die Krystalle nur in die Glasur eingeschmolzen sind, d. h. dass man es mit einer Aventurin-Imitation zu thun hat. Dafür spricht der Umstand, dass die scheinbar zufällige Krystallisation doch mit einer gewissen Regelmässigkeit an dem Rande oder an dem Henkel der Gefässe oder in den Vertiefungen auftritt, wodurch der künstlerische Erfolg wesentlich erhöht wird. Durch Zusammenschmelzen von entwässertem Eisenvitriol mit Kochsalz, sowie durch Auslaugen der Schmelze, entstand in der That das beabsichtigte Product in 1 bis 2 mm grossen Krystallflittern. Dieselben lösen sich nur sehr schwer in schmelzenden Glasuren und geben demnach, mit Glasur auf den Scherben aufgeschmolzen, die Aventuringlasur der Rookwood Pottery Comp. — Das krystallinische Eisenoxyd macht, in grösseren Mengen der normalen Steingutglasur zugesetzt, dieselbe schwer flüssig und glanzlos. In weicher Bleiglasur (Töpferglasur) löst sich das Eisenoxyd dagegen leichter, zeigt aber dann den schönen warmen Ton der amerikanischen Aventurinwaare. Petrik glasirte daraufhin die Gefässe zweimal, zuerst mit der, mit krystallinischem Eisenoxyd gemengten Steingutglasur, und hernach, um Glanz und Durchsichtigkeit zu erzielen, mit leichtflüssiger, durchsichtiger gelbbrauner Bleiglasur. Durch stellenweises Aufmalen oder Auftupfen der krystallinischen Glasur und Ueberglasiren mit durchsichtiger Glasur erhielt man Gefässe, welche den Eindruck machten, als ob die Aventurinbildung eine zufällige wäre. Durch Zusammenschmelzen von Kaliumbichromat und Kochsalz hergestelltes krystallinisches Chromoxyd ergab in ähnlicher Weise imitirtes Chromaventurin. Da aber das Chromoxyd in Bleiglasur sich leicht löst und zu Chromsäure oxydirt, überzog man die mit krystallinischem Eisenoxyd gemischte Glasur mit grüner, kupferhaltiger Bleiglasur, wodurch wieder eine Imitation des Chromaventurins entstand. Die Aventuringlasur lässt sich demnach durch einfaches Vermischen der Glasur mit krystallinischen Metalloxyden darstellen.

Matte Farbglasuren. Nebst den vielfarbigen Majolikaglasuren kommen seit einigen Jahren auch Gegenstände aller Art, mit mattglänzenden Glasuren decorirt, in den Handel. Dieselben tragen den Charakter von Emails, sind meist von lichtem Farbton und haben ein angenehmes zartes Aussehen. Eine gute mattglänzende Glasur muss mit anderen glänzenden Majolikaglasuren in demselben Feuer vollkommen ausschmelzen, aber dieselbe muss eine matte Oberfläche besitzen, welche ein wachsgleiches, schweissglanzartiges Aussehen hat. Ist eine solche Glasur gut, d. h. dicht und fest, so lässt sich dieselbe auch leicht von Staub und Schmutz reinigen. Hier folgen (nach Sprechs. 1896, 937) einige gute Vorschriften. Die Glasuren schmelzen bei etwa 1100° aus. Durch Zusatz, beziehungsweise Vermehrung der Borsäure, des Borax und der Mennige sind die Glasuren leichtflüssiger zu machen.

Weiss matt.

Fritte:	Kies	15	Sehr gut gemischt und im Steingutglattofen gefrittet.
	Zettlitzer Kaolin	38	
	Feldspath	12	
	Krystall. Borax	5	
	Zinnoxyd	8	
	Mennige	17	
	Zinkoxyd	5	
Versatz für die Mühle:	Weisse Fritte	80,0	Alle Glasuren sind sehr fein zu mahlen.
	Kies	4,8	
	Zettlitzer Kaolin	2,4	
	Kreide	4,0	
	Feldspath	8,8	

Hellblau matt.

Fritte:	Kies	15	Im Steingutglattofen zu fritten.
	Zettlitzer Kaolin	38	
	Feldspath	12	
	Krystall. Borax	8	
	Mennige	17	
	Zinkoxyd	4	
	Zinnoxyd	8	
	Kobaltoxyd RKO	1	
Mühlenversatz:	Blaue Fritte	80,0	
	Kies	4,8	
	Zettlitzer Kaolin	2,4	
	Kreide	4,0	
	Feldspath	8,8	

Gelbbraun matt.

Fritte:	Kies	15	Im Steingutglattofen zu fritten.
	Zettlitzer Kaolin	38	
	Feldspath	12	
	Krystall. Borax	5	
	Zinnoxyd	8	
	Mennige	17	
	Zinkoxyd	3	
	Rothes Eisenoxyd	2	

Versatz für die Mühle:	Fritte	90,0
	Kies	2,4
	Kreide	2,0
	Zettlitzer Kaolin	1,2
	Feldspath	4,4

Bleifreie Glasuren für Steingut. L. Z. (Sprechs. 1896, 157) gibt folgende bewährte Vorschriften für Glasuren, welche zwischen 1100 bis 1200° im Steingutglattofen glänzend ausschmelzen. Dieselben lassen sich, um Haarrisse zu vermeiden, durch kleine Verschiebungen in den Verhältnisszahlen für die Schmelzmittel leicht jedem Steingutscherben anpassen.

Glasur Nr. 1.

Fritte:	Kies	40	Auf 100 k 5 g RKO.
	Potasche	10	
	Ammoniaksoda	5	
	Krystall. Borax	25	
	Kohlensaurer Baryt	10	
	Feldspath	10	
		100	
Versatz:	Fritte	50	
	Feldspath	8	
	Zettlitzer Kaolin	17	
	Kies	20	
	Kreide	5	
		100	

Glasur Nr. 2.

Fritte:	Kies	34	Auf 100 k 5 g RKO.
	Krystall. Borax	34	
	Zettlitzer Kaolin	14	
	Kreide	10	
	Feldspath	8	
		100	
Versatz:	Fritte	68	
	Feldspath	5	
	Zettlitzer Kaolin	11	
	Kies	13	
	Kreide	3	
		100	

Glasur Nr. 3.

Fritte für Glasur Nr. 2	76
Feldspath	10
Zettlitzer Kaolin	5
Kies	6
Kreide	3
	100

Weisse Emailglasur Nr. 4.

Fritte für Glasur Nr. 1 oder Nr. 2	70
Calcinirter Zettlitzer Kaolin	15
Kies	5
Zinnoxyd	10
	100

Die Glasurfritte in Nr. 1 eignet sich auch besonders für farbige Glasuren und gibt schon allein mit Metalloxyden gefärbt, schöne lebhafte Nüancen für schwaches Feuer, z. B. in der Muffel.

Braunes Porzellan, sog. Mulattenporzellan, erhält man nach A. Schmidt (Sprechs. 1896, 187) aus einem Gemisch von 1 Th. Basalt, 2 Th. Zettlitzer Kaolin und 0,3 bis 0,5 Th. Steingutthon.

Ziegelpressen u. dgl. von H. Ruder (D. R. P. Nr. 88 860), — H. Diesener (D. R. P. Nr. 85 991), — J. Thompson (D. R. P. Nr. 87 487), — G. O. Schulze (D. R. P. Nr. 87 587), — E. Hotop (D. R. P. Nr. 87 588), — C. Schlickeysen (D. R. P. Nr. 85 631), — M. Müller (D. R. P. Nr. 85 632), — Th. Groke (D. R. P. Nr. 85 692), — S. Quast (D. R. P. Nr. 85 391), — E. Behm (D. R. P. Nr. 84 443), — R. Weber (D. R. P. Nr. 84 977 u. 85 122), — Schmerber (D. R. P. Nr. 84 978), — M. Harczyk (D. R. P. Nr. 85 907), — E. Rothe (D. R. P. Nr. 86 080), — A. Katz (D. R. P. Nr. 86 157).

Herstellung von Töpfen nach V. Hansen (D. R. P. Nr. 88 926).

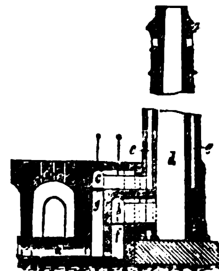
Roststäbe aus feuerfestem Thon nach H. Unterberg (D. R. P. Nr. 88 857).

Aluminiumverzierungen. Nach M. Zdekauer (D. R. P. Nr. 88 139) wird Aluminium in Puderform auf die mit halbtrockener Farbe gebildete Zeichnung aufgestäubt und während höchstens $3^1/_2$ Minuten bei einer Temperatur von nur etwa 500° eingebrannt.

Trockenvorrichtung für Thonwaaren. Nach H. Buker (D. R. P. Nr. 88 855) wird die in einen unmittelbar über den Brennkammern liegenden Kanal eingesaugte Trockenluft durch einen Ventilator in den Trockenraum geführt und darin durch ein Rohrsystem vertheilt, welches mit Austrittsöffnungen für die Trockenluft in der Weise versehen ist, dass das eintretende Trockengut am wenigsten, das austretende am meisten Wärme zugeführt erhält.

Zur Trocknung von Thonwaaren soll nach W. Olschewsky (D. R. P. Nr. 87 103) Chlorcalcium oder ein anderes hygroskopisches Salz zur Anwendung kommen. Dabei werden die zu trocknenden Thonwaaren in geschlossene, nicht ventilirte Räume gebracht, in welchen sich Chlorcalcium oder dergl. befindet.

Fig. 151.



Brennofen mit getrennter Abführung der Rauch- und Schmauchgase. Nach L. Schiele (D. R. P. Nr. 85 123) steht jede Ofenkammer durch einen Kanal *a* (Fig. 151) mit Sammelkanälen *bc* in Verbindung, deren ersterer in den für Rauchluft bestimmten inneren Theil *d* des Kamins, deren letzterer dagegen in den für Schmauchluft bestimmten ringförmigen äusseren Schornsteinraum *e* führt. Je nachdem

nun aus einer Kammer Rauch- oder Schmauchluft abgeführt werden soll, wird der betreffende Kanal *a* mit dem Kanal *b* oder *c* durch Oeffnung eines der beiden Ventile *fg* in Verbindung gesetzt.

Ringofen. Nach R. Hielscher (D. R. P. Nr. 89 444) lassen die in der Längsrichtung des Brennkanals verlaufenden Heizschächte die Räume, welche den Thüren gegenüber liegen, frei. Um gleichwohl die Heizschächte der einen Ofenkammer mit der benachbarten Ofenkammer in unmittelbare Verbindung zu bringen, wird der den Thüren gegenüberliegende freie Raum durch Röhren überspannt, welche mit ihrem einen Ende in Oeffnungen der die Kammern von einander trennenden Querwände, mit ihrem anderen Ende aber in die Heizschächte eingelegt werden.

Ringofen. Nach W. Röpert (D. R. P. Nr. 84 340) wird zur Vermehrung der Ofenkammern bei alten Hoffmann'schen Ringöfen rings um den Ofen ein neuer Brennkanal mit unterirdischem Rauchsammler angelegt, in welchem Durchgänge zu den Einkarrthüren des alten Brennkanals ausgespart sind.

Benutzung von Ringöfen bekannter Construction zum Brennen mit überschlagender Flamme. Nach H. Diesener (D. R. P. Nr. 86 653) hat sich ergeben, dass die in dem Pat. 80 529 vorgesehene Verlegung der Heizschächte an die Seitenwände der Ofenkammern bei flach fundamentirten Oefen nur mit Schwierigkeit durchzuführen ist, da die unterirdische Anlegung der Abführungskanäle zu einer Unterfangung der Ofenfundamente zwingt. Zur Beseitigung dieses Uebelstandes werden die Abführungskanäle von den Ofenfundamenten abgerückt und nach der Mitte zu verlegt.

Trennungswand für Ringofenkammern nach S. Boiger (D. R. P. Nr. 86 156).

Ringofen mit Dämpfkammer von S. Pohl (D. R. P. Nr. 87 909). Mit einem Ringofen wird eine Dämpf- und Glasirkammer durch obere und untere Kanäle, die sich über und unter der Dämpfkammer vielfach verzweigen und mit zahlreichen Oeffnungen in die Kammer einmünden, verbunden. Die Dämpfkammer wird in den Ringofenbetrieb eingeschaltet, wobei die Zuführung der heissen Ofengase durch die Sohlöffnungen, die Abführung der Schmauch- bez. Heizgase durch die Deckenöffnungen erfolgt. Die Schmauchgase werden in den Schornstein, die trockenen Heizgase in den Ringofen zurückgeleitet.

Zur Erzielung reducirender Feuergase werden nach H. Büker (D. R. P. Nr. 87 910) im Brennkanal eines Ring- oder ähnlichen Ofens Wände oder durch die Decke einzulassende Schieber angeordnet, welche eine angemessene Beschränkung des Luftzutritts zu den Feuerungen gestatten. Von diesen Wänden, die in einem Abstand von 10 bis 20 m angeordnet sind, ist jederzeit nur eine, nämlich die zwischen dem entleerten Ofentheil und dem Feuer befindliche in Wirksamkeit.

Zur Herstellung von brennbaren Gasen zur Befeuerung von Kanalöfen. Nach A. Orbanowski (D. R. P. Nr. 84 997) werden, um das zur Befeuerung nöthige Gas durch die Hitze des im Betrieb be-

findlichen Brennofens selbst zu erzeugen, im Ofengewölbe und in den Seitenwandungen Retorten zur Aufnahme des zu vergasenden Brennstoffes angeordnet. Es kann auch mit Wassergas gefeuert werden, in welchem Falle der verkokte Brennstoff aus den Retorten im Gewölbe in die seitlichen Retorten geschafft wird, worauf durch den glühenden Koks Wasserdampf geleitet wird.

Befeuerung von Brennöfen. Nach E. Dannenberg (D. R. P. Nr. 87 590) wird zur Erzeugung eines senkrecht niedergehenden Feuers in Brennöfen die Feuerungsanlage zwischen Einsatz und Ofendecke angeordnet, was in mannigfacher Weise geschehen kann. Beispielsweise können die Verbrennungsrosten zwischen zwei den Brennkanal überspannende Gurtbögen angeordnet werden; oder das Gewölbe kann schuppenartig ausgebildet und die einzelnen Schuppen zur Auflagerung des Brennmaterials benutzt werden.

Zum Brennen von reinfarbigen Verblendsteinen im Ringofen werden nach G. Cäsar (Thonzg. 1896, *364) die feststehenden Heizschächte durch Gewölbe verbunden.

Neuere Oefen der Kgl. Porzellan-Manufactur beschreibt sehr eingehend Heinecke (Thonzg. 1896, 884). Der Abhandlung seien folgende Angaben entnommen:

1. Versuchsofen mit überschlagener Flamme. Der aus feuerfester Scharmottemasse hergestellte und mit Eisenblech bekleidete Mantel, welcher in den Untertheil, Mitteltheil und den Deckel zerfällt, umschliesst die Feuerbrücke, die auf einem trichterförmigen Einsatz sitzt. Dieser letztere ruht in einem ringförmigen Kanal, welcher auf der starken eisernen Bodenplatte des Eisengestelles angebracht ist. Die Abdichtung

Fig. 152.

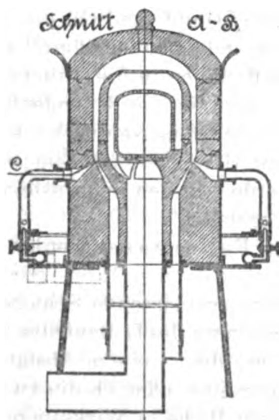
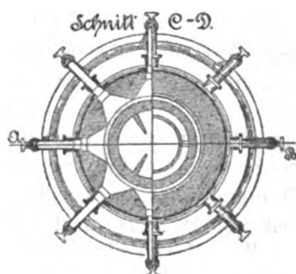


Fig. 153.



der Theile untereinander und des Manteluntertheiles gegen die Bodenplatte geschieht durch Einstreuen von Sand oder Scharmottemehl in die dazu angebrachten Nuthen (Fig. 152 u. 153). Innerhalb der Feuerbrücke steht auf einem dreifussartigen Scharmotteuntersatz die cylindrisch gestaltete, mit abnehmbarem Deckel verschlossene Muffel.

Um während des Brennens das Ofeninnere beobachten oder Materialien, die in der Muffel eingeschmolzen werden sollen, nachfüllen zu können, ist der Verschlussdeckel durchbohrt. Dieses Loch wird durch einen passenden Stöpsel verschlossen. — Die Heizung des Ofens geschieht durch 8 Bunsenbrenner, welche auf dem ringförmigen Gaszuleitungsrohr sitzen und gleichmässig um den Mantel herum vertheilt sind. Das Gaszuleitungsrohr ist an dem Gestell in geeigneter Weise befestigt und kann mit den Brennern zusammen abgehoben werden, ohne dass der Ofen vollständig auseinandergenommen zu werden braucht. Die einzelnen Brenner sind mit Hahn, Regulirungshülse für die Luftzufuhr und Düse ausgestattet. Die Regulirungshülsen tragen je einen Arm, der mit einem um den Mantel laufenden, verschiebbaren Eisenring in Verbindung steht, durch dessen Rechts- oder Linksdrehung die Luftzufuhr zu den Brennern gemeinsam abgestellt oder geöffnet werden kann. Die Flammen der Brenner treten durch schlitzförmig verlaufende Löcher im Scharmottemantel in das Ofeninnere, steigen an der Feuerbrücke empor, umspülen die Muffel mit dem Brenngut und werden unterhalb desselben in dem nach unten gerichteten cylindrischen Rohr des trichterförmigen Bodens gesammelt und durch das sich anschliessende eiserne Abzugsrohr in den Schornstein geleitet. Die Zugstärke des Schornsteines wird durch einen Schieber eingestellt. Das Abzugsrohr ist von einem weiteren Eisenmantel umgeben, in dessen unterem Theile sich verschliessbare Ausschnitte zur Regelung des für die Verbrennung erforderlichen Lufteintritts befinden. Die zwischen den beiden Eisenmänteln emporsteigende Luft wird durch die heissen, durch das innere Abzugsrohr abziehenden Verbrennungsgase vorgewärmt und gelangt durch in der eisernen Bodenplatte angebrachte Ausschnitte zwischen den äusseren Scharmottemantel und den trichterförmigen Einsatz zum Verbrennungsraum. Dadurch, dass die zur Verbrennung nöthige Luft stark erhitzt zugeführt wird, ist es möglich, sehr hohe Hitzegrade in dem Ofen zu erreichen. Je nachdem diese Luftzuführungsöffnungen weiter oder enger gestellt und die Düsen an den Brennern geöffnet oder geschlossen sind, erhält man eine oxydirende oder reducirende Flamme. Vor der Inbetriebsetzung des Ofens ist in dem Kamin durch ein kleines Vorfeuer für den erforderlichen Zug Sorge zu tragen. — Beim Brennen von glasirten und unglasirten Porzellan-, Steingut-, Scharmottestein-, Klinker- und Verblenderproben, sowie zum Einschmelzen von Gläsern, Farb- und Emailleflüssen aller Art leistet der Ofen gute Dienste.

2. Brennofen von 6 cbm Inhalt. Der untere Raum dient zum Garbrennen von Segerporzellan und zum Verschrühen von Feldspathsteingut, der obere wird als Verglühraum benutzt. Die Heizung geschieht durch zwei für zweischnittiges Holz eingerichtete Planrost-Halbgas-Feuerungen F_1 und F_2 (Fig. 154 bis 156), welche gleichfalls mit je einem Luftzuführungskanal C_1 und C_2 versehen sind. Um unter Umständen mit rein oxydirender, völlig klarer Flamme brennen zu können, ist die Möglichkeit vorgesehen, durch einen unter der Ofensohle gelegenen

Kanal C_2, welcher von der Einsetzthür aus geöffnet werden kann und in dem gemeinsamen Feuereinströmungsraum endigt, eine weitere Menge Luft eintreten zu lassen. Die beiden Feuerungen liegen einander gegenüber und münden in einen kreisförmigen Sammelraum; die Roststäbe der Feuerungen ruhen auf einem leicht herausziehbaren Schlitten. Die

Fig. 154.

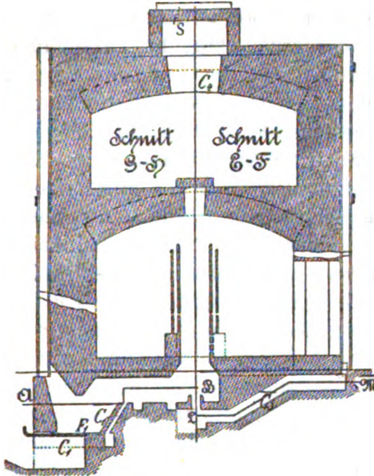


Fig. 155.

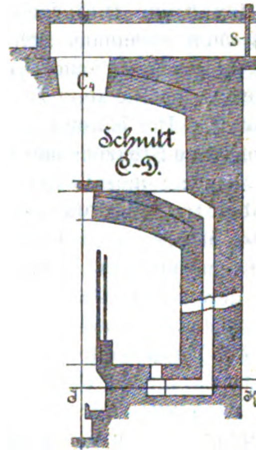
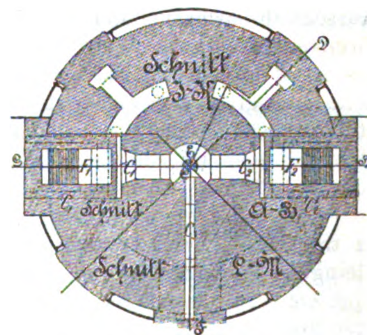


Fig. 156.



Breite der Feuerungen beträgt bis zum Eintritt der Luftkanäle C_1 und C_2 38 cm, hinter denselben werden sie auf 26 cm zusammengeschnürt; der die beiden Feuerungen verbindende Feuerkanal hat bei einer Breite von 25 cm eine Höhe von 28 cm. — Der kreisförmige Sammelraum, aus welchem die Flamme in den stehenden Cylinder gelangt, hat einen Durchmesser von 50 cm und zieht sich nach oben trichterförmig soweit zusammen, dass sein Durchmesser an der Ofensohle 32 cm beträgt. Der doppelwandige Cylinder hat den gleichen inneren Durchmesser und eine Höhe von 170 cm. Der äussere Cylinder ruht auf 6 in gleichen Zwischenräumen an den inneren Ring angelehnten Scharmottesteinen. In dem inneren Cylinder sind der Höhe der Steine entsprechend Löcher ausgespart, um das Mitgehen des unteren Theiles des Ofens durch den Durchtritt eines Theiles der Flamme aus dem Cylinder zu befördern. Der Durchmesser des Gutraumes ist 2,10 m, die Höhe bis zum Scheitel des

Gewölbes 1,95 m. Von dem Gewölbe nimmt die Flamme ihren Weg durch die zwischen den Kapselstössen verbleibenden Gassen nach den 8 in der Ofensohle befindlichen Füchsen, die einen Lichtedurchmesser von 12 cm haben. Je zwei dieser Füchse sind mit je einem der vier in der Umfassungsmauer emporgeführten Kanäle verbunden, so dass die Feuergase aus 4 Verticalkanälen in den Verglühraum gelangen. Die Abmessungen des Verglühraumes sind 2,34 m Durchmesser und 1,45 m Scheitelhöhe. Die Verbindung des Verglühraumes mit dem neben dem Ofen stehenden Schornsteine ist durch den theilweise auf dem Ofen liegenden Fuchs C_4 hergestellt. Der Zug des Ofens wird durch Heben oder Senken des den Fuchs C_4 verschliessenden Schiebers S geregelt. Der Einsatz des Ofens besteht bis zu etwa $^3/_4$ Höhe des Gutraumes aus Segerporzellan, darüber wird Feldspathsteingut gefüllt; unmittelbar an dem Cylinder wird letzteres jedoch bis zur halben Höhe herabgesetzt. Als Maassstab für das Abbrennen und den Gang des Ofens dienen Seger'sche Brennkegel, von denen eine Reihe in Steinhöhe über der Ofensohle, eine zweite in Höhe des oberen Cylinderrandes in Kapseln, aus deren Rand nach der Beobachtungsseite hin ein Stück herausgebrochen ist, aufgebaut wird. Die Beobachtung derselben geschieht von der Einsatzseite her durch 2 Schaurohre. — Der Brand wird so geleitet, dass nach 11- bis 12stündigem Feuern sichtbare Rothglut erzielt und nach weiteren 12 Stunden der Brand beendigt ist. Dieser Punkt ist erreicht, wenn oben Kegel Nr. 10 bis 11 geschmolzen ist; unten ist alsdann Kegel Nr. 8 herumgegangen.

Muffelofen zum Einbrennen von Schmelzfarben auf Porzellan von Hutschenreuther (Sprechs. 1896, 465) hat sich vorzüglich bewährt. Der Ofen besteht aus einem Kanal, durch welchen die einzubrennenden Waaren auf an einander gehängten Rahmen durchgezogen werden. Fig. 157 zeigt den Schnitt durch Muffel C, Fig. 158 den durch D. In den ersten drei Abtheilungen A, B, C werden die Waaren nach und nach vorgewärmt, und wenn dieselben in die eigentliche Schmelzmuffel D eintreten, sind sie schon leicht rothglühend. In der Muffelabtheilung D werden die Geschirre bezw. die Farben fertig gebrannt. Nach der Muffel D kommen noch zwei Abtheilungen E und F, in welchen die Geschirre

Fig. 157.

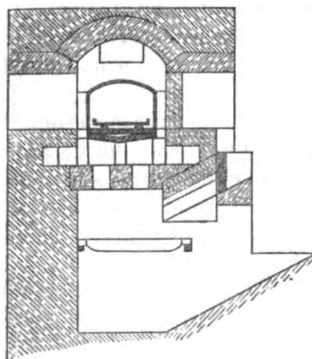
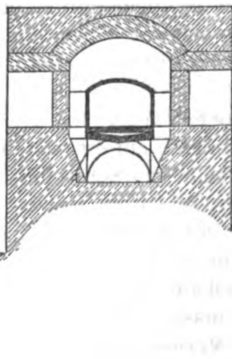


Fig. 158.



genügend langsam abkühlen. Auf dem nach auswärts vorspringenden Muffelboden wird die fertige Waare abgenommen. Die eigentliche Schmelzmuffel *D* ist durch zwei Scharmotteschieber abgeschlossen, um hier einestheils die Temperatur zu concentriren, anderntheils, um die Rothglut nicht mehr auf die fertige Waare einwirken zu lassen. Der Schieber, nach vorne dem Vorwärmeschacht (Fig. 157) zugewendet, kann bei vollständigem Gange auch zurückgezogen werden und ganz entfernt bleiben. Am Anfang und am Ende des Kanals ist noch je ein Blechschieber vorgeschoben, um den Schacht während der Arbeit abzuschliessen; diese Blechschieber werden beim jedesmaligen Vorrücken der Rahmen bei Seite gezogen. — Die Quantität der Waare, die geschmolzen werden kann, ist ziemlich beträchtlich. Ein Rahmen trägt z. B. $3^1/_2$ bis 4 Dutzend grosse Teller, so dass ein Ofen genügt, um die bemalten und bedruckten Waaren von einigen 60 Malern und etlichen 30 Druckerinnen im Tag zu bewältigen.

Brennverfahren bei Ringöfen. J. Matern (Thonzg. 1896, 277) berechnet, dass durch Einführung von Wasserdampf die Temperatur erhöht werde. (Die Berechnung ist nicht richtig. F.)

Künstlichen Eisenglanz als Anflug auf gesalzenen Thonwaaren beobachtete J. Knett (Thonzg. 1896, 495). Salz zersetzt einen Theil des eisenhaltigen Thones unter Bildung von Eisenchlorid, welches dann durch Wasserdampf wieder zerlegt wird:



$$Fe_2Cl_6 + 3\,H_2O = Fe_2O_3 + 6\,HCl.$$

Glasiren ungebrannter Scherben empfiehlt D. Remark (Thonzg. 1896, 265). — Steinert (das. S. 307) möchte trotz der Vortheile, welche das Rohglasiren scheinbar bietet, rathen, bei leicht flüssigen Glasuren, welche einer Steingut- oder Töpferglasur nachgebildet sind, nicht das Rohglasiren anzuwenden. Handelt es sich jedoch darum, Glasuren zu brennen, deren Schmelzpunkte oberhalb des Seger'schen Kegels 3 liegen, so ist es gleichgültig, ob gebrannte oder ungebrannte Scherben zum Glasiren verwandt werden. Bei Dachsteinglasuren, bei denen man gern starken Glanz vermeidet, ist das Rohglasiren unbedingt vorzuziehen.

Sulfate in Ziegelsteinen. H. Günther (Dissert.) erinnert daran, dass die Ausblühungen auf Ziegelsteinen [1]) theils von den im Thon enthaltenen Sulfaten, theils von Schwefligsäure der Rauchgase stammen, theils aber auch durch Oxydation des im Thon vorhandenen Schwefelkies gebildet werden. Der Brennstoffverbrauch zum Brennen von Thonwaaren ist abhängig von der Beschaffenheit des Thones und von der Art des zu erzielenden Fabrikates, wird aber am meisten von der verwandten Ofenconstruction beeinflusst. Bei dem Bührer-Ofen, welcher auf der Ziegelei in Lohbrügge Verwendung findet, fasst eine Kammer des 12-theiligen Ofens durchschnittlich 7000 Steine (Hamburger Format) und

---

1) Vgl. Ferd. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie, 14. Aufl., S. 782.

erfordert zum Garbrennen ungefähr 875 k westfälische Steinkohlen, welche in Form von Gruss angewandt werden. 1000 Steine erfordern somit 125 k Kohlen. Das Gewicht eines Ziegels beträgt 2,5 k, so dass der Kohlenverbrauch für 1000 k Ziegel = 50 k ist. Enthält die Kohle 1 Proc. schädlichen Schwefel[1]), so kommt auf 1 k Ziegel 0,5 g Schwefel oder 1 g Schwefligsäure.

Steingutfabrikation wird besprochen (Sprechs. 1896, 689 u. 969), besonders das Verhältniss zwischen Glasur und Scherben. Um die Haarrissigkeit der Glasur zu vermeiden, kommen folgende Verfahren in Betracht: Die Erhöhung der Brenntemperatur des Rohbrandes ist eigentlich gar nicht möglich, wenn überhaupt die Fabrikation richtig betrieben wird; denn dann muss der Scherben im Rohbrand bereits so hart gebrannt sein, dass sich derselbe eben noch mit einer Stahlklinge ritzen lässt, und dass er noch saugt, um glasirt werden zu können. Ist der Scherben weniger, also weicher gebrannt, so ist die mit demselben hergestellte Waare nicht fest genug, wird aber der Scherben noch weiter, als eben richtig angeführt, gebrannt, so wird er leicht gelbliche Färbung annehmen, zum Glasiren zu hart werden, da er nicht mehr saugend sein wird, und auch noch mehr schwinden; er ist also dann überbraunt und hat Eigenschaften erlangt, die ihn zu regelrechter Fabrikation völlig unbrauchbar machen. Also nur in dem Fall, dass der Rohscherben überhaupt nicht bei bisheriger Fabrikation hart genug gebrannt wurde, kann höher, d. h. bis zu der richtigen Härte, gebrannt werden, um die Haarrissigkeit der Glasur zu beseitigen. In allen anderen Fällen ist das Mittel unanwendbar. — Die Erniedrigung des Feldspathgehaltes, überhaupt der Flussmittel der Masse, hat zur Folge, dass das Rohbrandfeuer erhöht werden muss, ausserdem werden auch sowohl durch die Veränderung im Flussmittelgehalt, als auch durch die erhöhte Brenntemperatur die Schwindungsverhältnisse der Masse verändert. Das Verfahren ist also in der Praxis nur in den seltensten Fällen anwendbar, nur dann, wenn die vorhandene Masse überhaupt schon als solche einen zu hohen Flussmittelgehalt hat. — Die Erhöhung des Quarzgehaltes der Masse ist allerdings ein sehr gutes und sicheres Mittel, um unter Beibehaltung der bisher innegehaltenen Brenntemperatur die Haarrissigkeit der Glasur zu beseitigen, und es wird dieses Mittel auch gewöhnlich als das beste empfohlen. Aber dasselbe hat doch sehr unangenehme Seiten. Ganz abgesehen davon, dass es schon ein Uebelstand ist, dass durch die Mehrverwendung von Quarz die Mahlkosten für den Masseversatz erhöht werden und so die Masse selbst etwas theuerer wird, so wird vor Allem die Schwindung derselben ganz erheblich geringer und die Festigkeit des Scherbens wird auch geringer, wenn man nicht gleichzeitig mit der Erhöhung des Quarzgehaltes der Masse auch eine Erhöhung der Rohbrandtemperatur erfolgen lässt. Das Verfahren ist also nur praktisch anwendbar

1) Vgl. Ferd. Fischer: Taschenbuch für Feuerungstechniker, 3. völlig umgearbeitete Auflage. (Stuttgart, Cotta'sche Buchh. Nachf.)

bei Herstellung ganz neuer Massen für neue Betriebe, oder für Betriebe, die aus irgend einem Grunde ihre alte Fabrikationsmethode aufgeben, um eine neue einzuleiten; es ist auch nur soweit anwendbar, als durch die Erhöhung des Quarzgehaltes der Gesammtgehalt der Masse an Quarz nicht die Grenzen rationeller Massefabrikation überschreitet. Für eine im Gang befindliche Fabrikation ist das Verfahren unbrauchbar, denn der Fabrikant, der nach demselben die Rissigkeit seiner Glasur beseitigen wollte, würde in arge Verlegenheiten gerathen, da die Masse mit höherem Quarzgehalt grössere Fabrikatstücke, als die alte bisher verwendete quarzärmere, ergeben würde. — Feinere Mahlung des Quarzes der Masse ohne Erhöhung der Menge desselben ist dagegen ein gutes Mittel, um dem Rissigwerden einer Glasur entgegenzutreten. Das Mittel ist auch nicht kostspielig, besonders wenn Wasserkraft für die Mühle und genügende Mahleinrichtungen vorhanden sind. — Theilweiser Ersatz des Kaolins durch plastischen Thon ist auch nicht zu empfehlen, denn wenn auch wirklich beide Körper, Kaolin und plastischer Thon, unter genauer Berücksichtigung der rationellen Analysen ausgetauscht werden, so sind die Missstände, die dieser Austausch zur Folge hat, ähnliche, wie diejenigen nach dem ersten Verfahren. Dazu kommt dann auch noch, dass plastische Thone sich selten so rein weiss brennen, wie Kaoline, und es wäre mit dem Tausch also auch noch eine Verschlechterung des Fabrikates durch Zurückgehen in der Weisse des Scherbens verbunden. — Der theilweise Ersatz der Kieselsäure durch Borsäure ist auch nicht gut angängig. Die Glasuren können diesen Ersatz überhaupt nur dann vertragen, wenn sie arm an Borsäure sind; bei schon vorhandenem grösseren Borsäuregehalt würden aber die Glasuren bei weiterer Erhöhung der Menge derselben so weich werden, dass sie leicht ritzbar und verletzbar sein würden, und das wäre doch ein grosser Fehler. Würde man solche borsäurereichen Glasuren aber so weit brennen, dass sie die nothwendige Härte erhalten sollen, so würden sie bereits lange vor dem Erreichen dieses Punktes stark laufen und auf den unter Glasur bemalten Waaren naturgemäss ein Auflösen und Fortlaufen der Farben bewirken. — Das beste Mittel, Glasurrisse zu beseitigen, ist wohl die Erhöhung des Kieselsäuregehaltes der Glasur. Die Anwendung dieses Mittels bedingt zwar eine Erhöhung der Glattbrandtemperatur, aber es ist im übrigen sehr einfach auszuführen und mit nur geringen Kosten verbunden. Dabei braucht nichts an der Masse geändert zu werden uud das Fabrikat gewinnt nur an Festigkeit und Ansehen. Allerdings ist bei diesem Verfahren zu beobachten, dass die Glasur durch die Quarzzuführung nicht zu sauer würde, denn wenn dieselbe bereits ein Trisilicat ist, so kann durch die Zuführung von noch mehr Quarz, also Kieselsäure, wohl eine Entglasung der Glasur eintreten. Um dieser Möglichkeit zu begegnen, ist dann neben dem Quarz der Glasur noch Thonerdesilicat, Kaolin, zuzusetzen. — Die Erhöhung der Glattbrandtemperatur ist allerdings auch ein gutes Mittel, um die Glasurrisse zu beseitigen, aber es ist nur dann anwendbar, wenn die Risse nur in geringerem Maasse und vereinzelt

vorkommen, wenn also die Ausdehnungscoëfficienten der Masse und Glasur schon annähernd gleich sind. Bei diesem höheren Glattfeuer nimmt die Glasur aus dem Scherben Quarz und Thonerdesilicat auf, sie reichert sich also mit Kieselsäure an, und es ist das Verfahren eigentlich identisch mit dem vorigen, mit der Erhöhung des Quarzgehaltes der Glasur. — Die praktisch wirklich anwendbaren Wege, um bei einer Steingutglasur auf einem bestimmten Scherben die vorkommende Haarrissigkeit zu beseitigen, führen also alle dahin, dass die Säuerungsstufe der Glasur durch Quarzzusatz erhöht werden muss, womit gleichzeitig eine Erhöhung der Glattbrandtemperatur stattfinden muss, da durch den Quarzzusatz die Glasur naturgemäss schwerer schmelzbar wird. — Das Abspringen der Glasur von den Rändern und das Zerreissen des Scherbens durch die Glasur werden durch die gegentheiligen Methoden, wie sie zur Vermeidung der Haarrissigkeit dienen, beseitigt. — Eine Erniedrigung der Rohbrandtemperatur ist also nicht angebracht, da hierdurch ein zu weicher Scherben erzielt würde, vorausgesetzt, dass der Scherben bereits an und für sich die richtige Härte besitzt, dass er also soweit gebrannt ist, dass er eben noch saugt. Nur in dem Falle, dass der Scherben zu hart gebrannt, dass er also nicht mehr saugend wäre, würde eine Temperaturerniedrigung des Rohbrandes statthaft sein. Dieser Fall kann aber eigentlich nicht vorkommen, denn ein überbrannter Scherben, der nicht mehr saugt, kann nach gewöhnlich gebräuchlicher Methode durch Eintauchen in dünnen Glasurschlamm gar nicht mehr glasirt werden. — Die Erhöhung des Flussmittelgehaltes und die Erniedrigung des Quarzgehaltes der Masse, sowie der theilweise Ersatz des plastischen Thones durch Kaolin, sind nicht zu empfehlende Verfahren, um das Abspringen der Glasur vom Scherben zu beseitigen. — Die gröbere Mahlung des Quarzgehaltes der Masse ohne Erniedrigung desselben ist, wie das umgekehrte Verfahren bei der Rissigkeit der Glasur, ein gutes Mittel, um das Abspringen der Glasur und das Zerreissen des Scherbens zu vermeiden, es ist das beste Verfahren, wenn an der Glasur nichts geändert werden kann oder soll. Selbstverständlich darf aber die Mahlung nicht so gering sein, dass die Masse durch die verhältnissmässig grösseren Quarzkörner eine Rauhheit erlangt, die eine glatte Oberfläche der Rohfabrikate unmöglich macht. — Der theilweise Ersatz des Borsäuregehaltes der Glasur durch Kieselsäure, Quarz, ist nur dann zu empfehlen, wenn der Borsäuregehalt besonders gross ist; bei schon geringem Borsäuregehalt ist eine weitere Herabminderung nicht gut, weil die Glasur mit derselben an Schwerschmelzbarkeit zunimmt. Eine erhebliche Erhöhung des Glattfeuers würde aber wiederum leicht zum Abspringen der Glasur Veranlassung geben, und es wäre also mit der Anwendung dieses Verfahrens der Fehler nicht beseitigt, wohl aber wären die Brennkosten gewachsen. — Die Erniedrigung der Säuerungsstufe, des Kieselsäuregehaltes der Glasur, ist das praktisch richtigste und beste Verfahren, das Abspringen der Glasur zu beseitigen, und man führt es einfach dadurch aus, dass der Glasur Bleipräparate, wie Bleiweiss oder Mennige, oder kohlen-

saurer Kalk als Kreide, Kalkspath, Marmor zugesetzt werden. Die Bleipräparate haben allerdings den Uebelstand, dass durch ihre Einführung die Glasur wieder giftig wird, ein Umstand, der durch das Fritteschmelzen allerdings vermieden werden kann. Soll die Glasur ungiftig sein, so ist kohlensaurer Kalk in den Glasursatz einzuführen und es wird auch hierdurch der beabsichtigte Zweck vollkommen erreicht. — Die Erniedrigung der Brenntemperatur des Glattbrandes führt zu keinem besonderen Resultat, und wenn auch das Abspringen der Glasur dadurch vermieden wird, so bleibt die Glasur nach dem schwächeren Brande meistens doch so weich, dass sie leicht verletzlich ist, also nicht den Anforderungen, welche an gute Glasuren gestellt werden müssen, genügt. — Daraus geht hervor, dass es zwar eine Reihe Mittel gibt, welche das Rissigwerden der Glasur und das Abspringen derselben vom Scherben beseitigen können, dass aber diese Mittel nicht so ohne Weiteres angewendet werden können. Ganz besonders gilt das letztere für die im Betriebe befindliche Grossfabrikation, und für diese ist eigentlich und im Allgemeinen nur ein einziges Verfahren praktisch, gut und sicher anwendbar. Es ist das Verfahren der Glasurcorrectur durch Erhöhung oder Erniedrigung der Säuerungsstufe, des Kieselsäuregehaltes.

Fondglasuren sind jene meist opaken aber auch transparenten Glasuren, welche auf glatte Flächen von Rohsteingut oder Majolika gemalt werden. Dieselben müssen in vollkommen gleichmässiger Lage auf den Scherben aufgetragen werden und sind, da die Conturen auch möglichst scharf stehen sollen, entsprechend strengflüssiger, als jene Glasuren, mit welchen plastisch verzierte Gegenstände mehrfarbig decorirt werden. Man trifft oft die gewöhnlichen Majolikaglasuren mit Fondglasuren auf ein und demselben Gegenstand, und diese Decoration ist von schönem Effect und angenehmer Wirkung. (Sprechs. 1896, 971.) Es folgt eine Auswahl zur Herstellung einer Palette von Fondglasuren, wie sie in der Praxis Verwendung finden:

I. Farbkörper.

Rosa-Farbkörper:	Zinnoxyd	60	Gut gemischt und im Glattofen calcinirt.
	Kreide, gemahlen	16	
	Feldspath, gemahlen	4	
	Doppelchromsaures Kali	1	
Rother Farbkörper:	Zinnoxyd	60	Gut gemischt und im Rauhofen calcinirt.
	Flussspath, gemahlen	25	
	Doppelchromsaures Kali	2	
Malven-Farbkörper:	Zinnoxyd	200	Gut gemischt und im Glattofen calcinirt.
	Chromsaures Bleioxyd	3	
	Borax, krystall.	20	
Hellgrün-Farbkörper:	Doppelchromsaures Kali	40	Gemischt, im Glattofen calcinirt.
	Flussspath, gemahlen	20	
	Kies	14	
	Kreide	14	
	Kohlensaurer Baryt	8	

Hellblau-Farbkörper:	Zettlitzer Kaolin	60	Auf der Mühle gemahlen, getrocknet und im Rauhofen calcinirt.
	Zinkoxyd	36	
	Kobaltoxyd RKO	4	
Dunkelgrün-Farbkörper:	Kobaltoxyd RKO	2	Gemischt, im Rauhofen calcinirt.
	Kies	2	
	Thonerde	4	
	Zinkoxyd	5	
	Hierauf von diesem calcinirten Gemenge	1	gemahlen und nochmals im Rauhofen calcinirt.
	Chromoxyd	1	

Der Farbkörper entwickelt sich durch dieses zweimalige Calciniren besonders schön.

Blaugrün-Farbkörper: Behandlung wie Grün-Farbkörper, doch ist beim zweiten Calciniren nur die Hälfte Chromoxyd zur Mischung zu nehmen.

II. Farblose Glasurfritte.

Kies	24	Im Glattofen zu fritten.
Borax, krystall.	18	
Kaolin	5	
Kreide	7	
Feldspath	12	
Mennige	34	

III. Fondglasuren.

Weiss.

Feldspath	12	Als Fritte.
Kaolin	26	
Kies	30	
Kreide	8	
Mennige	20	
Borax, krystall.	10	
Zinnoxyd	14	
Fritte	90	Gemahlen.
Feldspath	10	

Gelb.

Feldspath	12	Fritte.
Zettlitzer Kaolin	26	
Kies	30	
Kreide	8	
Mennige	20	
Borax, krystall.	10	
Uranoxydnatron	4	
Fritte	90	Gemahlen.
Feldspath	10	

Elfenbeinfarbe.

Fritte, Gelb Nr. 2	30	Gemahlen.
Weisse Fritte Nr. 1	60	
Feldspath	10	

Rosa.

Kies	280	Fritte im schwachen Glattofenfeuer.
Mennige	255	
Borax, krystall.	81	
Zettlitzer Kaolin	81	
Kreide	127	
Feldspath	81	
Rosa-Farbkörper	95	

Fritte	850	Gemahlen.
Kies	24	
Kreide	20	
Kaolin	12	
Feldspath	44	
Zinnoxyd	50	

Roth.

Kies	31	Fritte im schwachen Glattofenfeuer.
Mennige	30	
Borax, krystall.	9	
Zettlitzer Kaolin	8	
Kreide	12	
Feldspath	10	
Rother Farbkörper	15	

Fritte	1000	Gemahlen.
Kies	48	
Kreide	40	
Kaolin	24	
Feldspath	48	

Purpur-Violett.

Kies	33	Gefrittet im schwachen Glattofenfeuer.
Mennige	30	
Borax, krystall.	9	
Zettlitzer Kaolin	8	
Kreide	12	
Feldspath	10	
Rother Farbkörper	15	
Kobaltoxyd RKO	1	

Malvenfarbe.

Malvenfarbkörper	50	Gemahlen.
Mennige	20	
Farblose Glasurfritte II	80	
Zettlitzer Kaolin	20	

Lichtblau.

Hellblauer Farbkörper	10	Gemahlen.
Weisse Fritte Nr. 1	200	
Feldspath	20	

Dunkelblau.

Feldspath	12	Fritte.
Zettlitzer Kaolin	26	
Kies	30	
Kreide	8	
Mennige	20	
Borax, krystall.	15	
Zinnoxyd	10	
Kobaltoxyd RKO	10	

Fritte	300	Gemahlen.
Kies	24	
Kreide	20	
Kaolin	12	
Feldspath	44	

Türkis Nr. 14.

Kies	40	Fritte.
Borax, krystall.	25	
Potasche	8	
Ammoniaksoda	5	
Kohlensaurer Baryt	10	
Feldspath	8	
Kupferoxyd	4	
Fritte	140	Gemahlen.
Zinnoxyd	30	
Kies	60	
Kaolin	52	
Kreide	16	
Feldspath	24	

Anforderungen an die Massen und Glasuren für Gasretorten besprach Hecht auf der Generalversammlung des Vereins deutscher Fabriken feuerfester Producte. Von den Scherben der Retorte verlangt man nicht nur eine hervorragende Feuerfestigkeit und eine möglichst weitgehende Unempfindlichkeit gegen Temperaturschwankungen im Betriebe, sondern auch eine möglichst grosse Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Angriffe, denen das Retorten-Innere z. B. beim Ausbrechen des Graphits von Zeit zu Zeit auszusetzen ist. Neben der Feuerfestigkeit kommen also mechanische Festigkeit und Zähigkeit der Retorte als besonders wichtige Eigenschaften bei den für die Zusammensetzung der Retortenmasse zu wählenden Rohmaterialien in Betracht. Von diesen ist der Grad der Feuerfestigkeit am schnellsten durch die Bestimmung des Schmelzpunktes nach Seger'schen Kegeln zu ermitteln. Die mechanische Festigkeit und die Zähigkeit durch zahlenmässige Werthe zu veranschaulichen, fehlen noch leider die rechten Mittel, und man ist zu einem grossen Theil dabei auf praktische Erfahrungen und Beobachtungen angewiesen. Im Allgemeinen lässt sich wohl behaupten, dass hochthonige Kaoline bei scharfem Feuer zu einer zähen Masse zusammenbacken, während flussmittelreichere, früher sinternde und bei scharfem Feuer schon eine muschelige Structur annehmende plastische Thone bei ausserordentlich gesteigerter mechanischer Festigkeit eine sprödere Masse darstellen. Die Gegenwart von freiem feinkörnigem Sand wurde als ein unwillkommener Träger der Sprödigkeit bei keramischen Massen empfunden; dieses ist dadurch zu erklären, dass es in den meisten Fällen, wenn nicht eine ganz enorme und lang anhaltende Garbrandtemperatur obwalten kann, unmöglich sein wird, den freien Sand selbst in feinkörnigem, mehlartigem Zustande und bei einem bis zur Sinterung getriebenen Brand mit den thonigen Bestandtheilen des Scherbens in chemischem Sinne völlig zu vereinen. Dadurch aber, dass der Sand entweder ganz oder theilweise unaufgeschlossen in der Masse enthalten ist, hat er beim Anwärmen und Abkühlen seine mit dem Verhalten der basischeren Thonerdesilicate nicht im Einklang stehende Ausdehnungsfähigkeit nicht verloren und überträgt in Folge dessen eine gewisse Sprödigkeit und Neigung zum Reissen beim Anwärmen und Abkühlen auf die Masse.

Weniger zum Springen bei Temperaturwechsel sind die mit Feldspath als Flussmittel versetzten Massen geneigt. — Zur Herstellung einer ebensowohl zähen wie mechanisch festen Masse werden sich also die mehreren Thonen in der einen oder der anderen Weise eigenthümlichen Eigenschaften vereinen müssen. Im Allgemeinen wird man scharf gebrannte Kaoline oder Schieferthone als gebrannte Scharmotte und möglichst plastische Thone von hohem Bindevermögen als ungebrannte Bestandtheile zur Herstellung der Masse benutzen bezw. neben dem rohen plastischen Thon auch eine gewisse Menge rohen Kaolin, etwa im Verhältniss von 2 : 1, zusetzen, um beim Trocknen eine weniger leicht zum Verziehen oder Reissen neigende Masse zu erzielen. Von wesentlichem Einfluss auf den Charakter der Masse ist die Beschaffenheit des Scharmottekornes. Die Gestalt desselben muss scharfkantig, splittrig sein, damit der Bindethon gut anhaftet; das Korn darf nicht zu klein sein. Je feiner die Körner ausgewählt werden, desto spröder und zum Springen geneigter machen sie die Masse; am geeignetsten sollen die zwischen 3 und 10 mm Durchmesser liegenden Körner sein, welche man etwa im Verhältniss von 1 : 3 bis 4 anwendet. Grobkörnige Quarzkörner oder runde Sandkörner sind kein geeignetes Magerungsmittel für Retorten. In der Regel besteht die Retortenmasse aus 1 Th. ungebranntem Thon und 1,5 bis 2 Th. gebrannten Materialien; ein ein für alle Mal gültiges Verhältniss für diese beiden Stoffe anzugeben, ist nicht angängig, dasselbe wird je nach dem Bindevermögen der zur Verwendung kommenden rohen Thone auf Grund praktischer Versuche festzustellen sein; dabei ist es aber von grosser Wichtigkeit, aus Scharmotte und Thon eine möglichst gleichförmige Mischung herzustellen, damit die chemische Zusammensetzung der Masse in allen Theilen eine gleichartige und die Trocken- und Feuerschwindung des Werkstückes in allen Theilen gleichmässig verlaufen kann. Hierauf ist grosses Gewicht zu legen, denn es ist zu beachten, dass die getrocknete und gebrannte Masse nicht allein durch die Eigenschaften der Rohstoffe an sich schon spröde sein, sondern dass sie es vielmehr noch durch fehlerhafte Behandlung der fertigen Masse als solche, vor allen Dingen in Folge ungleichartiger Mischung werden kann. Eine ungleichartig gemischte Masse schwindet ungleich, und durch ungleiche Schwindung, wenngleich dieselbe auch immer nur sehr gering sein soll, entstehen Spannungen, die unfehlbar zu einer Zertrümmerung der Retorte, wenn nicht schon im Gutbrand, so beim ersten Anwärmen im Betriebe führen müssen. — Das Brennen der Retorte hat jedenfalls bei einer höheren Temperatur zu erfolgen als die ist, welcher sie später beim Gebrauch ausgesetzt wird, damit ein Nachschwinden des Stückes nicht stattfinden kann. Heintz beobachtete, dass im Innern der Retorte Kegel 11 zu schmelzen begann, Kegel 12 nicht geschmolzen war. (J. 1887, 30.) Daraus ist zu entnehmen, dass die Retorte bei Temperaturen mindestens gebrannt werden muss, die einige Kegelschmelzpunkte über Nr. 12 liegen. — Ueber Verwendung von Glasur zum

Abdichten der Innenfläche der Retorte gehen die Ansichten auseinander. Ein Theil der Gasfachmänner sagt, dass die vorzugsweise im Rheinland und Belgien hergestellten innen polirten Retorten auf die Dauer den Graphit besser loslassen; wird die Glasur beim Abstossen des Graphits mit den Stossstangen, was vielfach üblich ist, weggerissen, so sei die dann entstehende rauhe Oberfläche der Retorte für den Graphit noch empfindlicher als die einer innen polirten Retorte. Falls man eine Glasur verwenden will, so ist jedenfalls von leichtflüssigen Blei- und Lehmglasuren Abstand zu nehmen; manche Fabriken verwenden Feldspath mit Gypszusatz und tragen die mit Leimwasser angemachte Flüssigkeit mit einem Pinsel auf den ungebrannten Scherben auf. Sehr häufig sind die Glasuren nach dem Brennen haarrissig; es ist dies ein Fehler, welcher in der Zusammensetzung der Glasur und in der zum Brennen verwendeten Temperatur begründet liegt und der zweifelsohne nicht dazu angethan ist, das Auge des Fachmannes mit Befriedigung zu erfüllen. Bei Versuchen, welche Hecht zur Ermittelung der Beziehungen zwischen verschiedenartigst zusammengesetzten Porzellan-Massen und -Glasuren anstellte, fand er, dass leichtflüssige Glasuren von der Zusammensetzung des Kegel 4 auf Massen mit plastischen Thonen im Allgemeinen besser halten als auf Massen mit Kaolinen, dass schwer schmelzbare Glasuren von der Zusammensetzung des Kegel 10 aber mit grösserer Sicherheit sowohl auf den Thon- wie auf den Kaolin-Massen halten. Bei der Uebertragung der dabei gewonnenen Resultate auf Scharmottemassen beobachtete er, dass die Kegel 4-Glasur bei einer Brenntemperatur von Kegel 10 auf allen Scharmottemassen haarrissig wurde, dass die Kegel 10-Glasur, bei Kegel 15 aufgebrannt, indessen auf allen Scharmottemassen haarrissefrei, ohne in Folge von Leichtflüssigkeit abzulaufen, haftete. Die Zusammensetzung der ausgelegten Probemassen ist folgende:

Masse 1	600	Th.	gebrannter Rakonitzer Schiefer,
	400	„	roher Vallendarer Thon.
Masse 2	600	„	gebrannter Zettlitzer Kaolin,
	400	„	roher Vallendarer Thon.
Masse 3	500	„	gebrannter Rakonitzer Schiefer,
	100	„	Feldspath,
	400	„	roher Vallendarer Thon.
Masse 4	500	„	gebrannter Zettlitzer Kaolin,
	100	„	Feldspath,
	400	„	roher Vallendarer Thon.
Masse 5	300	„	gebrannter Rakonitzer Schiefer,
	300	„	„ Vallendarer Thon,
	400	„	roher Vallendarer Thon.
Masse 6	300	„	gebrannter Zettlitzer Kaolin,
	300	„	„ Vallendarer Thon,
	400	„	roher Vallendarer Thon.
Masse 7	500	„	gebrannter Rakonitzer Schiefer,
	100	„	Feldspath,
	400	„	roher Zettlitzer Kaolin.
Masse 8	500	„	gebrannter Zettlitzer Kaolin,
	100	„	Feldspath,
	400	„	roher Zettlitzer Kaolin.

Der Rakonitzer Schiefer und der Zettlitzer Kaolin sind als reine Thonsubstanz anzusprechen, der Vallendarer Thon besteht bei einem Eisenoxydgehalt von ungefähr 1,32 Proc. aus:

93,59 Proc. Thonsubstanz,
5,66 „ Quarz,
0,75 „ Feldspath.

Durch die wechselnden Mengen der plastischen und nichtplastischen Thone in rohem und gebranntem Zustand sollte das haarrissefreie Halten der Glasuren erprobt werden; die Korngrösse der gebrannten Materialien wurde zwischen Stecknadelkopf- und Erbsengrösse im Verhältniss von 1:3 gewählt. Der Feldspath wurde als mehlfeines Pulver dem ungebrannten Bestandtheil der Massen einverleibt. Der Zusatz von Feldspath beansprucht insofern einiges Interesse, als das Dichtbrennen der thonsubstanzreichen, quarzfreien Massen bei Temperaturen von Kegel 15 bis 20 ohne die Feuerfestigkeit derselben wesentlich zu beeinflussen ermöglicht wird. Die Einwirkung von Feldspath bezw. Quarz und von gleichen Theilen Feldspath und Quarz zugleich in Form von mehlfeinem Pulver auf thonsubstanzreiche Materialien wird durch die pyrometrische Untersuchung folgender Mischungen, aus denen die bekannten zur Feuerfestigkeitsbestimmung im Deville'schen Ofen dienenden Kegel geformt wurden, gekennzeichnet:

Kegel Nr. 1 besteht aus reinem Zettlitzer Kaolin:

Kegel Nr.	Reiner Zettlitzer Kaolin Gew.-Th.	Feldspath Gew.-Th.	Quarz Gew.-Th.
2	95	5	—
3	95	2,5	2,5
4	95	—	5
5	90	10	—
6	90	5	5
7	90	—	10
8	85	15	—
9	85	7,5	7,5
10	85	—	15

Die aus diesen Mischungen geformten Kegel zeigten sich beim Schmelzpunkt des Seger-Kegels 32 noch ausnahmslos scharfkantig. Am leichtesten schmilzt die Mischung Nr. 10, nämlich etwas leichter als der Seger-Kegel 34, dann kommt Nr. 9 und dann Nr. 8. Der Schmelzpunkt von Nr. 9 entspricht dem Kegel 34, während Nr. 8 etwas schwerer schmelzbar als Kegel 34 ist. Die Mischungen 7, 6 und 5 sind beim Schmelzpunkt von Kegel 34 noch scharfkantig; Nr. 7 fängt an die Spitze zu neigen. Bei einer Temperatur, bei welcher Kegel 34 breit auseinander geflossen ist, ist Nr. 7 zu einem emailleartigen Tropfen geschmolzen, Nr. 6 neigt die Spitze stark und Nr. 5 noch fast gar nicht; die Kanten von Nr. 6 sind gerundet und die von Nr. 5 noch scharfkantig. Treibt man die Temperatur noch höher, bis zum völligen Niederschmelzen von

Kegel 35 = Nr. 1, so gehen auch die Nummern 4, 3 und 2 in dieser Reihenfolge nach einander etwas unter Kegel 35 nieder. — Uebereinstimmend in allen drei Reihen ist die Thonsubstanz-Quarzmischung die leichtschmelzbarste, dann folgt die mit Quarz-Feldspath und dann die nur mit Feldspath versetzte Mischung des reinen Kaolin. Bemerkenswerth ist, dass Zettlitzer Kaolin mit 15 Proc. Feldspath versetzt noch eine Feuerfestigkeit von Kegel 34 hat, während der gleiche Quarzgehalt den Kaolin leichter schmelzbar macht, und dass der 10 Proc. Feldspath enthaltende Kaolin schon wesentlich höher als Kegel 34 steht. Dabei sintern die feldspathhaltigen Massen früher als die quarzhaltigen; so ist die 15 Proc. Feldspath enthaltende zu den Schmelzpunktbestimmungen verwendete Masse 8 beim Schmelzpunkt von Kegel 15 schon dicht und die 10 Proc. enthaltende Masse Nr. 5 schon kaum mehr saugend. — Falls der als Glasur verwendete Kegel 10 in Folge seines hohen Kaolingehaltes beim Antrocknen der Glasurschicht einreisst, so muss man durch Proben feststellen, wann bei theilweisem Zusatz von scharfverglühtem Kaolin anstatt des rohen das Einreissen der Glasurschicht aufhört. Dabei sind immer an Stelle von 259 Th. ungebranntem 223 Th. gebrannter Kaolin zuzusetzen. Hecht hat stets gute Erfolge gehabt und beim Trocknen keine abblätternden Stellen bekommen, wenn er die Glasuren nicht aufpinselte, sondern mit einem Zerstäuber aufspritzte und zwar in der Art, dass zur Zeit immer nur dünne Lagen aufgespritzt wurden und diese nach dem Antrocknen durch abermaliges Ueberspritzen verstärkt wurden. Um die Glasurschicht möglichst gleichmässig legen und dies kenntlich machen zu können, färbte er sie mit einer Lösung von übermangansaurem Kali oder Fuchsin schwach rosa. Wesentlich ist es, dass man nicht dicke Patzen aufbringt; die platzen auch bei Leimwasser-Zusatz ab, da die Glasurfeuchtigkeit an den Rändern schneller als in der Mitte und von den Thontheilen der Masse stärker als von den scharfgebrannten Scharmottekörnern aufgesaugt wird, wodurch ein ungleichmässiges Schwinden und Abheben der Glasurschicht stattfindet. — Will man keine Glasuren zum Abdichten des Scherbens verwenden, so glättet man bekanntlich die Oberfläche der Retorte, wodurch das feste Ansetzen des Graphits verhindert und seine zeitweise Entfernung erleichtert werden soll. Auch werden an und für sich nicht dichtgebrannte Massen durch die Ablagerung von Graphit in ihren Poren dicht, zumal der Gang des Exhaustors so geführt wird, dass der innere Druck der Retorte möglichst gemässigt wird.

Zur Herstellung von perlmutterähnlichen Ueberzügen auf unglasirtem Porzellan u. dgl. empfiehlt S. Hahn (D. R. P. Nr. 84 669) eine Lösung von 1 Th. Nitrocellulose in 78 Th. Alkohol und 21 Th. Aether.

Uebertragung von Abziehbildern auf Thonwaaren nach W. Wachter (D. R. P. Nr. 88 856).

Ziegelprüfung bespricht eingehend M. Gary (M. Vers. 1896, *63).

Wärmeleitung und Ausdehnung feuerfester Steine untersuchte J. D. Pennock (Trans. Colorado, Sept. 1896): A = griechischer, B = amerikanischer Magnesit, C = Quarzstein, D = Scharmottestein:

	A	B	C	D
SiO_2	2,16	3,10	94,07	69,89
Fe_2O_3, Al_2O_3 .	0,72	6,64	3,66	27,75
CaO	4,20	3,76	1,39	0,27
MgO	93,03	86,70	0,19	0,17
Spec. Gewicht .	3,54	3,44	2,54	2,56

Der griechische Magnesit leitete die Wärme besser, als der amerikanische. Die grössere Leitungsfähigkeit des griechischen Magnesits gegenüber dem Scharmotteziegel ist vortheilhaft, wenn die Wärmetransmission der Zweck ist. Die Steine von $7^3/_4$ Zoll Länge zeigten Ausdehnung in Zollen A = 0,07, B = 0,067, D = 0,05.

Cement.

S c h a c h t o f e n von E. Le Hon (D. R. P. Nr. 87589). Zur Verhinderung des Herausschlagens der Flammen durch die Beschickungsöffnungen von Schachtöfen sind mehrere direct in den Kamin *c* (Fig. 159) führende Kanäle *d* vorgesehen, welche unten unmittelbar unter den Beschickungsöffnungen in das Ofeninnere einmünden und auch bei geöffneten Beschickungsthüren die Ofengase ansaugen sollen.

S c h a c h t o f e n z u m u n u n t e r b r o c h e n e n B r e n n e n v o n C e m e n t u n d K a l k. Um nach J. H. S c h ü t t (D. R. P. Nr. 85890 u. 87817) das Anbacken gebrannter Cement- und Kalk-Massen an die Ofenwandungen zu verhüten, wird für starke Erhitzung der Ofenwände gesorgt. Zu diesem Zweck werden die Ofenwände mit Heizstäben *a* (Fig. 160) verkleidet, durch deren Zwischenräume die Heizgase bequemer in die Höhe steigen können als durch den gefüllten Ofenschacht.

Fig. 159.

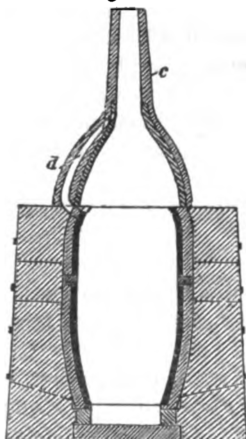
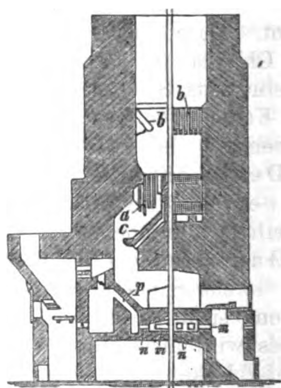


Fig. 160.

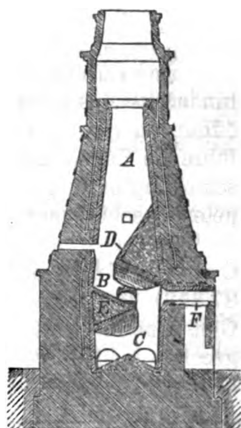


Oberhalb dieser Heizstäbe werden schräge Abstützroste *b* angebracht, welche durch Entlastung des in der Sinterzone befindlichen Materials verhüten sollen, dass die erweichten bezw. mürben Massen in die Hohlräume zwischen den Heizleisten gepresst werden und dieselben verstopfen. Unten ruht das Material auf einer heizbaren Sohle *c*, die dasselbe, sobald

es gar ist, leicht abgleiten lässt. — Um das Herausschlagen der Flammen durch Feuerungs- und Beschickungsöffnungen nach jedesmaligem Aufwerfen von Brennmaterial zu verhüten, wird der Ofenschacht mit Rundstäben, Leisten oder Dornen aus feuerfestem Material ausgekleidet.

Drei-Kammer-Schachtofen von E. Gasch (D. R. P. Nr. 87 348). Unter Zugrundelegung der Pat. 27 891 beschriebenen Anlage von Vorwärmer, Brennraum und Abkühlraum senkrecht über einander und Einbauen in den Ofenschacht wird der Ofen so ausgeführt, dass seitliche Einbaue in den Ofenschacht *D* und *E* (Fig. 161) sowohl den Vorwärmer *A* vom Brennraum *B* als auch den letzteren vom Kühlraum *C* trennen. Die Einbaue *D E* sind mit Rutschflächen versehen, welche ein selbstthätiges Hindurchgleiten des Brenngutes durch den Ofenschacht gestatten. — Die Befeuerung des Ofens geschieht durch Rostfeuerungen *F*.

Fig. 161.



Etagenofen zum Brennen von Cement nach H. Kolshorn (D. R. P. Nr. 86 673) ist nicht gut.

Lüften und Kühlen des Cementes wollen Nelson & Cp. (D. R. P. Nr. 87 488) während des Siebens bewerkstelligen.

Cement aus bituminösen Schiefern. Nach L. Mack (D. R. P. Nr. 86 204) wird bituminöser Schiefer in kleinen Stücken in Oefen unter Zuführung von Chloralkalien und überhitztem Wasserdampf geglüht. Durch den glühenden Schiefer wird sowohl das Chlornatrium bezw. Chlorkalium als auch der Wasserdampf dissociirt, und es bildet sich einerseits Salzsäure, die aufgefangen wird, andererseits Natrium- bezw. Kaliumoxyd, das aufschliessend auf die Kieselsäure des Schiefers, d. h. cementbildend wirkt.

Den Verhandlungen des Vereins Deutscher Portlandcement-Fabrikanten (26. u. 27. Februar 1896) seien folgende Mittheilungen entnommen:

Gary bespricht die Beschaffung von Normalsand. Bei Vergleich zweier Sande (1 Cement, 3 Sand) wurden folgende Mittelwerthe erhalten: siehe Tabelle S. 728.

Es wird ausgeführt, dass es für den Verein Deutscher Portlandcement-Fabriken und für die einheitliche Prüfung des Portlandcementes im Allgemeinen von grösster Bedeutung sei, eine einzige Stelle für die Gewinnung des preussischen Normalsandes auf Jahre hinaus zu sichern, welche Gewähr dafür leistet, dass der Normalsand, der etwa nach 50 Jahren bezogen wird, noch dieselbe Beschaffenheit hat und in derselben Menge gewonnen werden kann, wie er heute gewonnen wird. Die Commission empfiehlt deshalb, Schritte zu thun, um eine solche Grube zu

Versuchsstelle	Sand von der Kgl. Versuchsanstalt								Sand von Tomëi							
	10 Proc. Wasser				9,5 Proc. Wasser				10 Proc. Wasser				9,5 Proc. Wasser			
	Zug		Druck		Zug		Druck		Zug		Druck		Zug		Druck	
	7 Tage	28 Tage	7 Tage	28 Tage	7 Tage	28 Tage	7 Tage	28 Tage	7 Tage	28 Tage	7 Tage	28 Tage	7 Tage	28 Tage	7 Tage	28 Tage
Goslich	18,5	25,7	159	196	20,4	27,1	150	220	15,4	24,5	180	249	17,2	25,4	180	247
Tomëi	22,0	28,0	149,2	197	20,4	28,65	167,6	232	24,8	29,3	183,3	245	25,0	33,0	186	235
Schumann	20,2	24,6	184,5	268	21,65	27,1	205,5	295	20,05	25,0	182,8	277	21,4	27,4	205,6	299
Kgl. Versuchsanst.	20,5	25,1	—	—	20,8	25,4	—	—	17,7	22,1	—	—	18,1	24,0	—	—

sichern und die Gewinnung des Normalsandes aus ihr dauernd zu beaufsichtigen.

Mörtelmischmaschine im Vergleich mit Handarbeit. Meyer erwähnt, dass bei Verwendung der Mischmaschine der Mörtel mit 9 Proc. Wasser sehr flüssig war, er nahm deshalb, um normale Consistenz zu erhalten, 8 Proc. und selbst 5 Proc. Wasser; letzterer Mörtel liess sich noch sehr gut einschlagen. Die erhaltenen Festigkeiten aber waren:

	Zug			Druck		
	7 Tage	28 Tage	6 Mon.	7 Tage	28 Tage	6 Mon.
Maschine mit 9 Proc. Wasser	13,2	16,0	29,8	122	134	265
„ „ 8 „ „	15,0	16,3	21,5	140	151	202
„ „ 5 „ „	6,8	7,8	13,0	63	75	117
Handarbeit	14,0	17,2	29,5	120	168	305

Schumann theilt folgenden Arbeitsplan der Commission zur Prüfung der Bindezeit und der Volumbeständigkeit des Portlandcementes mit.

Nach den Beschlüssen vom 22. Mai 1894 und 23. November 1895 sind folgende Prüfungen auszuführen:

1. Bestimmung der Bindezeit:
   a) an Kuchen aus 100 g Cement,
   b) mit der Vicat'schen Nadel.

Hierbei sind anzugeben: Die Wärme des Cementes, des Wassers und der Luft nach Celsius-Graden, der Feuchtigkeitsgehalt der Luft, die Menge des Anmachwassers und bei den Nadelproben noch die Zeit, nach welcher die Temperatur zu steigen beginnt, die Temperaturerhöhung (Maximum) während des Abbindens, sowie der Beginn und das Ende des Abbindens.

2. Bestimmung der Mahlung. Je 100 g Cement sind auf den Sieben von 5000 und 900 Maschen auf 1 qcm abzusieben.

3. Volumbeständigkeits-Prüfung bei gewöhnlicher Temperatur. Es werden Kuchen aus je 100 g Cement

a) mit dünn auslaufenden,
b) mit abgerundeten Rändern

angefertigt. Dieselben sollen 24 Stunden lang vor dem Austrocknen geschützt werden und dann erhärten

α) nur im Wasser,
β) 3 Tage im Wasser, dann an der Luft,
γ) nur an der Luft im Zimmer,
δ) nur an der Luft im Freien, jedoch unter Dach.

4. Beschleunigte Volumbeständigkeitsproben.

a) Die Darrprobe bei 100°,
b) die Heintzel'sche Kugelprobe,
c) die Kochprobe nach Michaëlis,
d) die Tetmajer'sche Kugelkochprobe,
e) die Heisswasserprobe nach Maclay,
f) die Presskuchenprobe nach Prüssing.

Besteht ein Cement nach 24 Stunden die Michaëlis'sche Kochprobe nicht, so sind vier weitere Cementkuchen anzufertigen, welche nach ein-, zwei-, drei- und vierwöchiger Erhärtung im Wasser zu kochen sind.

5. Messung der Ausdehnung.

Es werden Prismen von 10 cm Länge und 5 qcm Querschnitt normengemäss eingeschlagen und zwar:

a) aus reinem Cement mit 20 bis 22 Proc. Wasser,
b) aus 1 Th. Cement + 3 Th. Rheinsand mit 10 Proc. Wasser.

Die Prismen werden 24 Stunden im feuchten Raum und dann in Wasser aufbewahrt. Mittels des Bauschinger'schen Apparates werden die Längen gemessen nach 24 Stunden, 1 Monat, 3 Monaten, 1 Jahr, 2 Jahren und 4 Jahren.

6. Die Festigkeitsprobe nach den Normen.

Mit jedem Cement ist die Zug- und Druckfestigkeit nach 28 Tagen zu bestimmen. Der Mörtel aus 1 Th. Cement + 3 Th. Normalsand ist mit 10 Proc. Wasser anzumachen und mit dem Böhme'schen Hammerapparat in die Formen einzuschlagen.

7. Zugfestigkeitsproben auf längere Zeit.

Die Mörtel aus 1 Th. Cement + 1 Th. Rheinsand und aus 1 Th. Cement + 3 Th. Rheinsand werden normengemäss mit bezw. 12 Proc. und 10 Proc. Wasser eingeschlagen und zwar Mörtel 1:1 von Hand, 1:3 mit dem Böhme'schen Hammerapparat. Mit beiden Mörteln werden je 3 Versuchsreihen ausgeführt bei folgenden Erhärtungsarten:

a) 24 Stunden im feuchten Raum, dann im Wasser,
b) 24 Stunden im feuchten Raum, 3 Tage im Wasser, dann an der Luft,
c) nur an der Luft (24 Stunden feucht gehalten).

8. Beobachtung von Cementgegenständen gleicher Gestalt im Witterungseinfluss.

R. Dyckerhoff berichtet über die Arbeiten der Commission zur Ermittelung der Einwirkung von Meerwasser auf hydraulische Bindemittel. In Sylt wurde gefunden, dass die Seewasserproben geringere Festigkeit ergeben haben, als die im Süsswasser erhärteten, und dass nach einem Jahre alle Mörtel, welchen bei der Bereitung Kalkhydrat zugesetzt worden ist, mehr oder weniger stark vom Seewasser angegriffen waren. Bei seinen eigenen Versuchen mit verschiedenen Bindemitteln unter Benutzung von Nordseewasser hat er ähnliche Beobachtungen gemacht. Dieselben erstrecken sich auf 2 Jahre. Er theilt nur die mit Portlandcement in fetter und magerer Mischung und mit Cementkalkmörteln erhaltenen Resultate mit, die in folgender Tabelle I

Tabelle I.

Mörtelmischung	Wasser-Zusatz	Erhärtet in	Zugfestigkeit k/qc nach 1 Woche	4 Wochen	1 Jahr	2 Jahren	Druckfestigkeit nach 4 Wochen
	Proc.						
1 Portlandcement : 1 Sand	12,5	Süsswasser	22,6	28,6	38,4	45,8	347,5
1 Portlandcement : 1 Sand	12,5	Nordseewasser	20,8	26,8	34,4	42,4	—
1 Portlandcement : 2 Sand	11,5	Süsswasser	19,7	25,6	33,6	37,2	267,5
1 Portlandcement : 2 Sand	11,5	Nordseewasser	17,6	23,6	30,4	32,8	—
1 Portlandcement : 4 Sand	11	Süsswasser	13,6	17,9	26,6	25,6	170,0
1 Portlandcement : 4 Sand	11	Nordseewasser	12,6	16,6	20,9	20,6	—
1 : 4 + 1/4 Kalkhydrat	11	Süsswasser	17,0	19,9	27,6	30,2	180,0
1 : 4 + 1/4 Kalkhydrat	11	Nordseewasser	16,9	17,6	20,5	26,5 [1])	—
1 : 4 + 1/2 Kalkhydrat	11,5	Süsswasser	12,9	18,6	26,4	26,6	150,0
1 : 4 + 1/2 Kalkhydrat	11,5	Nordseewasser	11,8	12,6	20,5 [2])	19,6 [2])	—

zusammengestellt sind. — Dyckerhoff war auf Grund früherer Versuche der Ansicht, dass magere Portlandcementmörtel bei richtig gewähltem Kalkzusatz wegen ihrer grösseren Dichte der Einwirkung des Seewassers besser widerstehen würden, als die betreffenden Mörtel ohne Kalkzusatz. Dies ist jedoch bei langem Lagern im Nordseewasser nicht der Fall, das Seewasser wirkt mit der Zeit doch auf den zugesetzten Kalk ein. — Folgende Versuche, welche Wasserbauinspector Sympher beim Bau des Nordostseekanals in Holtenau in Ostseewasser angestellt hat, erstrecken sich auf die Zug- und Druckfestigkeit von Portland-, Roman-, Puzzolan-Cement, Trass und Wasserkalk bis zu zweijähriger Erhärtung mit Ausnahme des Puzzolancements, wovon erst Jahreszahlen vorliegen (s. Tabelle II S. 732 u. 733). Diese Versuche sind zwar nicht ganz einwandfrei in Folge von gewissen Operationsfehlern, welche bei geringerer Uebung im Prüfungsverfahren leicht vorkommen können, sie geben aber immerhin ein annäherndes Bild, wie die verschiedenen Bindemittel im Ostseewasser sich verhalten. Diese Versuche zeigen u. A., dass es nothwendig ist, die Beobachtungen im Seewasser auf längere Jahre auszudehnen, da z. B. der Mörtel 1 Cement : 4 Sand + 1/2 Kalkhydrat erst nach 2 Jahren einen Beginn der Zerstörung zeigte, und ferner, dass auch die Druckfestigkeit bestimmt werden muss. Ferner zeigen diese Resultate, dass das Ostseewasser die Mörtel weniger stark angreift, als Nordseewasser. So z. B. sind sämmtliche Mörtel, bei deren Berei-

1) An den Kanten angegriffen.
2) Stärker angegriffen.

tung Kalkhydrat zugesetzt wurde, im Ostseewasser nach 2 Jahren noch gut erhalten, mit Ausnahme des einen Mörtels 1 Portlandcement: $^1/_2$ Kalk: 4 Sand, welcher vom Seewasser angegriffen war. Der Puzzolancementmörtel war erst ein Jahr lang beobachtet worden. — Dyckerhoff hat ferner eine Reihe Versuche ausgeführt, um darzuthun, in welcher Weise die verschiedene Bearbeitung der Mörtel die Festigkeit desselben beeinflusst. Die Resultate sind in nachfolgender Tabelle III (S. 734) zusammengestellt. Zuerst wurde unter a) der Normalmörtel 1 Cement: 3 Sand mit 10 Proc. Wasser geprüft, und hierbei eine Mörtelmenge für 5 Zugproben oder für 2 Druckproben verwendet. Der Mörtel wurde, nachdem er trocken gemischt und das Wasser gleichmässig vertheilt war, einmal mit der Kelle, wie es in der Königlichen Versuchsanstalt üblich ist, und das andere Mal in einer Schüssel mit einem Pistill 5 Minuten lang durchgearbeitet. Wie die Tabelle zeigt, geben beide Bearbeitungsarten gleiche Festigkeiten. Ein dritter Versuch mit dem Normenmörtel wurde nach dem Verfahren, welches die Trassgrubenbesitzer für Trassmörtel angegeben haben, ausgeführt, indem hierbei nur eine Mörtelmenge für 2 Zugproben oder $^1/_2$ Würfel angemacht und durch gleichzeitiges Reiben mit dem Pistill 5 Minuten bearbeitet wurde. Die Festigkeit wurde dadurch um 3 k im Zug und 30 k im Druck gesteigert. Dieser stärker bearbeitete Mörtel war beim Einschlagen weicher als die ersten beiden und hätte für die gleiche Consistenz weniger Wasser bedurft, wodurch seine Festigkeit noch höher ausgefallen wäre. — Ferner wurden mit verschiedenen anderen Mörteln mit dem zu den Seewasserversuchen benutzten feineren Sand die Festigkeit bestimmt, nachdem der Mörtel einmal auf die gewöhnliche Weise und zum andern Mal nach Angabe der Trassgrubenbesitzer bearbeitet wurde. Die letzteren Mörtel erhielten bei diesen Versuchen einen geringeren Wasserzusatz, damit die Consistenz beim Einschlagen in beiden Fällen die gleiche wurde. In der Tabelle sind unter b) die erhaltenen Zug- und Druckfestigkeitsresultate nebst den für gleiche Consistenz erforderlichen Wasserzusätzen zusammengestellt. Auch hier sind die bei der stärkeren Bearbeitung der Würfel erhaltenen Festigkeitszahlen, namentlich im Druck, erheblich höher als bei der gewöhnlichen Bearbeitung, und zwar gilt dies für alle Mörtel. — Es wurde bei den Versuchen unter b) der Wasserzusatz bei den verschiedenen Mörteln so bemessen, dass diese beim Einschlagen gleiche Consistenz hatten. Bei dem Normenmörtel 1 : 3 dient im Allgemeinen als Erkennungsmittel, dass bei einer gewissen Anzahl von Schlägen Wasser aus der Würfelform austritt. Bei fetten Mörteln ist der Wasseraustritt jedoch kein Erkennungsmittel für die Consistenz, weil dieselben das Wasser beim Einschlagen zu schwer ausscheiden lassen. Man würde solche Mörtel (Trassmörtel, Cementkalkmörtel u. dgl.) viel zu ungünstig beurtheilen, wenn man ihnen soviel Wasser zusetzen würde, dass beim Einschlagen Wasser austritt. Dyckerhoff ist deshalb bei seinen Versuchen stets so verfahren, dass Zugformen mit dem betreffenden Mörtel gewölbt gefüllt und mit gleichem Arbeitsaufwand,

Tabelle II.

Süss- und Meerwasser-Versuche in Holtenau bei Kiel.

Mörtelmischung	Zugfestigkeit k/qc nach 1 Woche	Zugfestigkeit k/qc nach 4 Wochen	Zugfestigkeit k/qc nach 1 Jahr	Zugfestigkeit k/qc nach 2 Jahren	Druckfestigkeit k/qc nach 4 Wochen	Druckfestigkeit k/qc nach 1 Jahr	Druckfestigkeit k/qc nach 2 Jahren	Erhärtungsart	Aeussere Beschaffenheit	Bemerkungen
Portlandcement.										
Mischung 1 : 3 mit Normalsand	—	19,7	—	—	—	—	—		Tadellos	Der verwendete Sand war Flusssand, zwischen 60 und 900 Maschen für den qc liegend
1 Portlandcement : 1 Sand	38,3	40,3	50,9	57,6	296,9	445,2	483,9	Unter Süsswasser	„	
1 „ : 2 „	26,8	26,9	40,2	37,6	256,0	352,1	372,1	Unter Süsswasser	„	
1 : 3 + 1/4 Kalkhydrat	21,3	24,8	34,9	42,1	199,4	250,7	294,2	Unter Süsswasser	„	
1 : 4 + 1/2 „	17,5	19,4	27,3	29,0	155,1	185,6	203,4	Unter Süsswasser	„	
1 Portlandcement : 1 Sand	42,2	41,3	37,0	48,5	241,6	305,7	384,3	Unter Ostseewasser	„	
1 „ : 2 „	25,1	27,2	27,0	36,3	247,7	303,0	322,8	Unter Ostseewasser	„	
1 : 3 + 1/4 Kalkhydrat	21,7	21,7	24,5	30,5	164,4	238,4	268,7	Unter Ostseewasser	Ecken abgebrochen, Zerstörung durch Seewasser	
1 : 4 + 1/2 „	16,1	16,3	21,7	24,5	148,6	164,4	164,4	Unter Ostseewasser	Ecken abgebrochen, Zerstörung durch Seewasser	
Romancement.										
Mischung 1 : 3 mit Normalsand	—	7,0	—	—	—	—	—		Tadellos	
1 Romancement : 1 Sand	4,1	10,0	22,1	27,4	50,4	112,2	115,7	Unter Süsswasser	„	
1 „ : 2 „	4,2	8,2	17,4	22,8	30,9	78,8	90,3	Unter Süsswasser	„	
1 „ : 1 „	4,6	3,8	18,9	20,4	24,3	87,5	82,8	Unter Ostseewasser	„	
1 „ : 2 „	3,7	3,6	15,5	17,5	14,3	72,4	77,0	Unter Ostseewasser	„	

Puzzolancement.										
Mischung 1 : 3 mit Normalsand . . .	—	22,2	—	—	—	—	—		Tadellos	
1 Puzzolancement : 1 Sand	25,2	33,3	37,5	—	194,3	290,1	—	Unter Süsswasser	„	
1 „ : 2 „	19,8	27,1	38,3	—	165,0	252,8	—		„	
1 : 3 + 1/4 Kalkhydrat	16,3	21,8	32,5	—	113,8	202,0	—		„	
1 : 4 + 1/2 „	11,5	16,7	25,1	—	82,1	108,8	—		„	
1 Puzzolancement : 1 Sand	22,0	33,8	35,1	—	176,6	270,0	—	Unter Ostseewasser	„	
1 „ : 2 „	19,9	34,4	36,7	—	156,3	249,4	—		„	
1 : 3 + 1/4 Kalkhydrat	12,5	16,6	18,0	—	97,4	157,2	—		„	
1 : 4 + 1/2 „	10,9	11,6	17,6	—	63,2	97,8	—		„	
Trass.										
1 Vol. Trass : 1 Vol. Kalkhydrat : 1 Vol. Sand	7,5	17,0	24,3	Proben durch Eisgang gänzlich verunglückt	62,9	118,6	157,6	Unter Süsswasser	Tadellos	
1 „ „ : 1 1/2 „ „ : 2 „ „	4,7	13,9	18,1		63,0	106,6	107,8		„	
1 „ „ : 2 „ „ : 3 „ „	4,5	11,6	20,5		46,1	96,0	102,6		„	
1 „ „ : 1 „ „ : 1 „ „	7,5	16,3	16,3		62,8	76,8	89,6	Unter Ostseewasser	„	
1 „ „ : 1 1/2 „ „ : 2 „ „	4,7	12,3	16,4		60,0	93,2	86,9		„	
1 „ „ : 2 „ „ : 3 „ „	5,6	10,8	15,6		43,6	71,2	65,8		„	
Wasserkalk.										
1 Vol. Wasserkalk : 1 Vol. Sand . . .	1,5	3,5	21,4	20,9	13,0	85,9	91,3	Unter Süsswasser	Tadellos	
1 „ „ : 2 „ „ . . .	—	—	11,9	13,2	11,2	54,6	51,8		„	
1 „ „ : 1 „ „ . . .	—	—	4,5	4,5	6,1	*	45,8	Unter Ostseewasser	Zum Theil sehr gelitten u. ganz zerstört	* Proben durch Eisgang gänzlich verunglückt.
1 „ „ : 2 „ „ . . .	—	—		6,9	5,3	*	*			

Tabelle III.

Festigkeit bei verschiedenartiger Mörtelbereitung.

Mischung	Wasser-zusatz Proc.	Mörtelbereitung	Zug 7 Tage	Zug 28 Tage	Druck 7 Tage	Druck 28 Tage
		a. Normalsand.				
1 Cement : 3 Sand	10	Mörtelquantum für 5 Zug- oder 2 Druckproben 5 Minuten mit der Kelle durchgearbeitet	20,0	24,6	181,8	259,3
" "	10	Mörtelquantum für 5 Zug- oder 2 Druckproben 5 Minuten mit dem Pistill durchgearbeitet	20,2	24,7	184,5	268,3
" "	10	Mörtelquantum für 2 Zugproben oder ½ Würfel 5 Minuten mit dem Pistill bearbeitet	23,6	27,6	209,5	293,5
		b. Sand wie bei den Versuchen auf Sylt.				
1 Cement : 1 Sand	13	Wie gewöhnlich bearbeitet	27,6	31,5	297,3	348,8
" "	11,5	Stärker bearbeitet	31,5	34,3	346,8	408,5
1 Cement : 3 Sand	11	Wie gewöhnlich bearbeitet	18,2	22,6	134,5	195,5
" "	10,5	Stärker bearbeitet	20,8	25,6	155,8	240,0
1 Cement : ½ Kalkhydrat : 4 Sand .	11	Wie gewöhnlich bearbeitet	17,9	21,6	149,0	231,8
" " " .	10,5	Stärker bearbeitet	19,8	28,6	187,3	280,3
1 Vol. Trass, 1 Vol. Kalk, 1 Vol. Sand	23	Wie gewöhnlich bearbeitet	2,6	9,1	13,0	53,8
" " "	19	Stärker bearbeitet	5,4	12,6	29,0	77,8

ohne nachzufüllen, wie in den Normen vorgeschrieben, eingeschlagen wurden. Der Wasserzusatz wurde so bemessen, dass die Probekörper in gleichem Grade plastisch wurden und an der Oberfläche Wasser zeigten, wie die Normenprobekörper. Ist der Wasserzusatz dagegen zu gering, so kann man die Probekörper erst durch längeres Schlagen und Nachfüllen von Mörtelmasse plastisch machen. Ebenso wird der Mörtel bei geringem Wasserzusatz durch stärkeres Bearbeiten schon in der Schüssel so vorbereitet, dass er bei dem üblichen Einschlagverfahren plastisch wird. Durch das stärkere Bearbeiten nähern sich die einzelnen Mörtelbestandtheile, es sind dann weniger Hohlräume vorhanden; es ist also weniger Wasser nothwendig, um die Hohlräume zur Erzielung eines plastischen Mörtels zu füllen. Bei Festigkeitsprüfungen ist demnach zur richtigen Beurtheilung der Consistenz verschiedener Mörtel erforderlich: gleich starke Bearbeitung bei der Bereitung des Mörtels und gleiche Art des Einschlagens.

R. Dyckerhoff berichtet ferner über Wärmeentwickelung im Cementmörtel. Es wurden Würfel von 20 cm Seitenlänge aus fettem Mörtel und ferner aus fettem und magerem Beton in eisernen Formen dicht eingestampft. In die Würfel wurde sofort nach Anfertigung ein kleines eisernes Rohr bis zur Mitte eingeführt, welches zur Aufnahme eines Thermometers diente. Die Formen wurden sofort abgenommen und der Würfel sammt der Unterlagsplatte in einer Kiste mit einer starken Schicht von Sägemehl umgeben, worauf die Temperatursteigerung beobachtet wurde. Zunächst wurden drei verschiedene Portlandcemente A, B und C in der Mischung 1 Cement : 1 Sand beobachtet und dann noch der Cement C als Beton 1 Cement : 1 Sand : 1 Steinschlag und 1 Cement : 3 Sand : 6 Kies. Ausserdem wurde auch das Verhalten von Romancement und Puzzolancement in der Mischung 1 : 1 geprüft. Gleichzeitig wurde bei allen Cementen auch die Temperaturerhöhung des reinen Cementes in der üblichen Dose von 400 g Inhalt bestimmt und die Normenprobe 1 : 3 ausgeführt.

Cementsorte	Bindezeit	Normenprobe 1 : 3 n. 28 Tagen		Reiner Cement in d. 400 g Dose		Würfel von 20 cm Seitenlänge					
		Zug	Druck	Wasser-Zusatz	Temper.-Erhöhung	Mörtelmischung	Temper. d. Mörtels	Temper.-Maximum	Temper.-Steigerung	Eintritt d. Maxim.	Wasser-Zusatz
	St.			Proc.	Grad		Grad	Grad	Grad	Std.	Proc.
Portlandcement A	6	23,1	245,8	28	1,5	1 Cement : 1 Sand	24	47	23	16	11
„ B	6	18,2	176,0	28	1,5	1 „ : 1 „	23	43	20	14	11
„ C	6	21,3	240,0	28	1,5	1 „ : 1 „	18	39	21	16	11
„ C	6	21,3	240,0	28	1,5	1 : 1 + 1 Steinschlag . .	18	35,5	17,5	18	11
„ C	6	21,3	240,0	28	1,5	1 : 3 + 6 Kies	17	20	3	16	9,5
Romancement .	3/4	11,2	67,8	40	6	1 Cement : 1 Sand	18	25	7	2	18
Puzzolancement .	10	20,7	116,5	42	1	1 „ : 1 „	17	23	6	2	14,5

Aus den Zahlen der Tabelle ersieht man u. A., dass die Würfel aus dem Beton 1:1:1 die gleiche Wärme hatten, als der Beton 1:1:1 in den Gelenkquadern, nämlich 35°, ferner, dass der Mörtel 1:1 sich noch etwas stärker erwärmte, als der entsprechende Beton, und zwar bei allen drei Cementen annähernd gleich. Mit der Erhöhung des Wasserzusatzes nimmt die Erwärmung ab. Bei dem mageren Beton 1:3:6 betrug die Temperaturerhöhung nur noch 3°. Bei Roman- und Puzzolancement betrug die Erwärmung selbst bei dem Mörtel 1 : 1 nur 7° bezw. 6°, obwohl der Romancement mit 40 Proc. Wasser, in der Dose geprüft, sich um 6 Proc. erwärmte, während der Portlandcement mit 28 Proc. sich nur um 1,5° erwärmte. Jedenfalls ist die grosse Erhärtungsenergie von Portlandcement die Hauptursache der stärkeren Erwärmung von fettem Mörtel oder Beton, wenn diese vor rascher Wärmeabgabe geschützt sind.

Die Einwirkung von Kohlensäure auf Cementmörtel untersuchte H. Passow. Lässt man auf normengemäss eingeschlagene feuchte Probekörper Kohlensäure wirken, so bindet der Mörtel schneller ab als sonst und zeigen die Körper in der Regel nach einem Tage etwas höhere Festigkeiten als an der atmosphärischen Luft. Setzt man dagegen völlig abgebundene Probekörper dem Kohlensäurestrom aus, so erreichen dieselben nach wenigen Stunden eine Festigkeit, die sie unter normalen Verhältnissen erst nach langer Zeit erhalten. Gelinde Wärme begünstigt die festigende Einwirkung der Kohlensäure, grosse Hitze und starker Druck hindern dieselbe. Die Behauptung, dass Kohlensäure bei reinem Cementmörtel nur in die Oberfläche, nicht aber tief in den Kern des Mörtels eindringt, bestätigte sich auch bei den Zugfestigkeitskörpern, und ergaben die 1:3 eingeschlagenen Probekörper stets verhältnissmässig höhere Resultate, als die aus reinem Cement angefertigten. — Die Vermuthung, dass Probekörper aus treibendem Cement mit vielem freien Kalk bei der Behandlung im Kohlensäurestrom höhere Festigkeiten ergeben würden, als volumbeständige, bestätigte sich nicht, sondern ergaben gerade die letzteren vorzügliche Resultate. — Die Normenprobe wurde von allen 4 Cementen bestanden, die Kochprobe von Marke II nicht. Die angegebenen Zahlen sind das Mittel von 5 Proben. Die Schwankungen der einzelnen Festigkeitsresultate im Kohlensäurestrom sind sehr bedeutende. So hielt z. B. die beste Probe von Marke I 24 k, die schlechteste 15 k.

	Marke I	Marke II	Marke III	Marke IV
Abbindezeit	5 Std.	10 Std.	30 Min.	2St.40Min.
Zugfestigkeit 1:3 nach 1 Tag .	4,5 k	0,0 k	3,0 k	3,0 k
„ 1:3 „ 7 Tagen .	18,5 k	12,7 k	12,2 k	14,5 k
„ 1:3 „ 28 „ .	20,1 k	15,9 k	16,6 k	16,4 k
Proben 1 Tag an der Luft, die übrige Zeit unter Wasser.				
Zugfestigkeit 1:3 nach 18stündigem Lagern an der Luft mit 6stündigem Lagern im CO_2-Strom .	19,0 k	13,0 k	16,5 k	15,0 k

Die Einwirkung von Kohlensäure auf Cementmörtel äussert sich in einer mehr oder weniger starken Temperatur-Erhöhung, die oft so stark wird, dass man sie durch ein dickes Eisenrohr, in dem die Proben lagern, fühlen kann. Die Temperatur-Erhöhung ist stets von Wasserabscheidung begleitet. Die chemischen und physikalischen Veränderungen der dem Kohlensäurestrom ausgesetzten verschiedenen Cementmörtel sind verschieden; so wird ein Mörtel in kurzer Zeit steinhart, während ein anderer völlig mürbe wird und auch nach späterem längeren Lagern an der Luft oder unter Wasser keine höhere Festigkeit gewinnt. Aber auch dieselben Mörtel zeigen bei geringen veränderten Bedingungen wesentliche Unterschiede in ihrem Verhalten, und sind hieraus die oben erwähnten grossen Differenzen in den Festigkeitsresultaten zu erklären. Von Einfluss sind: das Alter, d. h. die Länge des Lagerns der Cemente, die Mahlfeinheit, der Procentsatz des Anmachewassers, die Dichte und das Volumen der Probekörper, die Versuchstemperatur, die Zeitdauer zwischen Anfertigung der Probekörper und Ausführung des Versuches, sowie wahrscheinlich auch der Druck, d. h. der Barometerstand und die Feuchtigkeit der Luft. Die Reactionsfähigkeit der verschiedenen Cemente gegen Kohlensäure ist sehr verschieden und lässt bisher noch keine Schlüsse auf die Qualität derselben zu. Bei den folgenden Versuchen wurde stets unter möglichst einheitlichen Bedingungen gearbeitet. Alle verwendeten Cemente wurden mit Ausnahme der in der Tabelle angegebenen, die durch ein 5000-Maschensieb gesiebt waren, durch ein 900-Maschensieb gesiebt, der Rückstand fortgeworfen. Die Reactionsfähigkeit der Mörtel wurde nach der Temperaturerhöhung an Probekörpern beurtheilt, die stets aus der gleichen Menge Cement unter gleichen und verschiedenen Bedingungen angefertigt wurden. — Auf normengemäss angemachten Cementmörtel wirkt Kohlensäure zunächst nicht merklich ein, sondern es verhält sich die Probe genau so, wie an der atmosphärischen Luft. Erst nach einiger Zeit, nachdem ein grosser Theil des Anmachewassers ausgeschieden ist, tritt in der Regel eine geringe Temperatur-Erhöhung ein und bildet sich auf der Oberfläche der Probe eine harte Schale, die den Zutritt weiterer Kohlensäure erschwert. Lässt man einen so behandelten Körper an der Luft vollends erhärten und setzt ihn darauf dem Einfluss von Kohlensäure von Neuem aus, so tritt eine kräftige Reaction ein, und beobachtete man bei solchen Körpern Temperatur-Erhöhungen von 20 bis 25° bei starker Wasserabgabe, die stets beim Einwirken von Kohlensäure auf Cementmörtel stattfindet. Es scheint hieraus hervorzugehen, dass 1. gasförmige Kohlensäure nur dann wesentlich in den Process des Abbindens eingreift, wenn der Probekörper einen Theil seines Wassers abgegeben und eine gewisse Trockenheit erlangt hat, ferner dass Kohlensäure auch sofort nach dem Eintreten des Abbinde- und Erhärtungsprocesses eine bemerkenswerthe Rolle spielt. — Mit Luft verdünnte Kohlensäure wird unter Umständen einen weit höheren Einfluss auf den Abbinde- und Erhärtungsprocess ausüben, als reine Kohlensäure, da die obenerwähnte Oberflächenhaut langsamer gebildet wird, der Mörtel Gelegenheit hat, schneller

sein überschüssiges Wasser abzugeben und somit die Kohlensäure tiefer und wirksamer eindringen kann. — Lässt man auf völlig abgebundene Probekörper Kohlensäure einwirken, so tritt sofort Reaction ein und richtet sich die Stärke derselben nach der Zeit, die zwischen dem vollendeten Abbinden und dem Versuch liegt. Z. B. genau in derselben Weise angefertigte Körper desselben Cementes erhitzen sich, der eine 4 Stunden nach dem Abbinden auf 35°, der andere, der 6 Stunden länger gelagert hatte, auf 53°. Der Körper, der eine höhere Wärme entwickelt hatte, zeigte eine bedeutend grössere Härte als der andere. Verschiedene Cemente verhielten sich bei dieser Behandlung völlig verschieden, und schwankten die Maximal-Temperaturen von 30 bis 85° bei gleichen Ausgangs-Temperaturen. Die Reactionsfähigkeit nimmt naturgemäss bei längerem Lagern an der Luft allmählich ab. — Völlig anders als auf normengemäss angemachten Cementmörtel wirkt Kohlensäure auf mit geringerem Wasserzusatz angemachten, gepressten Cementmörtel. Alle untersuchten Cemente zeigten sofort nach dem Pressen eine mehr oder weniger starke Temperatur-Erhöhung, auch wenn dieselbe beim normengemässen Anmachen wenig oder gar nicht stattfand. Diese Anfangsreaction muss berücksichtigt werden. Denn ein während der Anfangsreaction in den Kohlensäurestrom gebrachter Körper erhitzt sich viel stärker, als ein Körper desselben Cementes, der nach abgelaufener Reaction behandelt wird. — Um Cemente bezüglich ihres Verhaltens gegen Kohlensäure untereinander zu vergleichen, wurde eine Reihe von Cementen in der Weise hergestellt, dass man aus denselben, genau bekannten Rohstoffen, nur mit wechselnder Kalkhöhe Cemente erbrannt und von diesen nur wirklich gut gesinterte Klinker verwendet wurden. Die Rohmischung hatte bei allen Probebränden dieselbe Mahlfeinheit. Es ist anzunehmen, dass bei dieser Herstellungsweise sehr wenig freier Kalk vorhanden war, wie auch aus dem physikalischen Verhalten der Cemente, mit Ausnahme des letzten, hervorgeht. Wie aus der Tabelle (S. 740 u. 741) ersichtlich, scheint die Einwirkung der Kohlensäure derart von der Kalkhöhe abzuhängen, dass die Reactionsfähigkeit mit steigendem Kalkgehalt zunimmt. Aus der Härte der Probekörper liesse sich der Schluss ziehen, dass gute Cemente besser im Kohlensäurestrom erhärten, als schlechte. Dies stimmt aber nicht in allen Fällen, sondern es wurden viele vorzügliche Handelscemente nach dieser Richtung hin untersucht und sehr widersprechende Resultate erhalten. Es lässt sich vorerst in dieser Hinsicht noch nichts Bestimmtes behaupten, denn wenn alle Cemente sich so verhielten wie die vorliegenden, so wäre dem Fabrikanten eine wichtige Methode zur schnellen Prüfung seiner Cemente durch das Verhalten gegen Kohlensäure gegeben. Der in der Tabelle aus 81,5 Proc. $CaCO_3$ erstellte Cement ist ein sehr starker Treiber, und hat die äusserst heftige Reaction im Kohlensäurestrom wahrscheinlich das Mürbewerden des Kuchens zur Folge gehabt, während der Erhärtungsprocess bei den anderen, mit Ausnahme der 3 ersten, die wegen Mangel an Kalk zu wenig widerstandsfähig waren, stark gefördert wurde. Die im Kohlen-

säurestrom erhärteten Kuchen waren durch und durch gleichmässig erhärtet. — Je mehr Kohlensäure aufgenommen wird, desto lebhafter scheint die Reaction zu verlaufen. Die Unregelmässigkeiten in dieser Hinsicht in der Tabelle sind daraus zu erklären, dass die nach der Behandlung im Kohlensäurestrom 2 Stunden lang bei 150° getrockneten Mörtel sehr begierig Wasser aus der Luft anzogen und selbst grössere Wägefehler unvermeidlich waren. Da die Cemente nicht alle auf einmal hergestellt, also beim Lagern an der Luft Veränderungen durch Wasser und Kohlensäure-Aufnahme ausgesetzt waren, wurden dieselben vor der Verwendung in einer Platinschale vor dem Gebläse ausgeglüht und dann auf Zimmertemperatur erkalten gelassen. Die abgelagerten Cemente, 1 : 3 zu Kuchen gepresst, lieferten, soweit die Versuche durchgeführt sind, analoge Resultate. — Es ist ein alter Erfahrungssatz, dass bei Betonbauten am schnellsten vorzügliche Festigkeiten erzielt werden, wenn der Mörtel mit wenig Wasser angemacht wird. Gerade bei den Betonbauten spielt aber die Kohlensäure eine hervorragende Rolle, da die Kohlensäure besonders heftig auf trocken angemachten Mörtel wirkt. Es wurden Versuche mit Körpern von gleicher Dichte mit verschiedenem Wasserzusatz gemacht und bei zwei volumbeständigen Handelscementen folgende Resultate erzielt:

Marke I			Marke II		
Anfangs-temperatur	Wasser-zusatz	End-temperatur	Anfangs-temperatur	Wasser-zusatz	End-temperatur
17°	5 Proc.	43°	13°	5 Proc.	31°
17°	10	48°	13°	10	31,5°
17°	15	65°	13°	15	44°
17°	20	60°	13°	20	43°
17°	25	44°	13°	25	39°
17°	30	25°	13°	30	18°
17°	32	17°	13°	32	13°

Es scheint sich hieraus zu ergeben, dass das Optimum des Wasserzusatzes für den Reactionsverlauf zwischen 10 und 20 Proc. liegt, doch verhalten sich verschiedene Cemente in dieser Beziehung grundverschieden. Die Härte der Kuchen stieg und fiel mit der Heftigkeit der Reaction. — Als kürzlich wegen baulicher Veränderungen Cementbetonarbeiten entfernt werden mussten, stellte sich heraus, dass der Mörtel, der verwendet war, an verschiedenen Stellen völlig mürbe geworden und, trotzdem er schon vor Wochen verarbeitet war, leicht mit den Fingern zerrieben werden konnte. Der Portlandcement entstammte einer wegen ihrer guten Qualität bekannten Fabrik. Der Mörtel hatte ein so lockeres Gefüge, dass er bei seiner Verarbeitung zu locker eingestampft und später durch den Einfluss der Kohlensäure zersetzt wurde. Je dichter der Mörtel gepresst, um so günstiger wirkt die Kohlensäure auf ihn. Ein lockerer Mörtel wird durch die Kohlensäure mürbe, ein fest eingestampfter gefestigt. Es ist dies eine Mahnung, vorsichtig bei der Verarbeitung von Cement zu sein. Fast immer wird bei falscher Verarbeitung des Cementes die Schuld auf den Fabrikanten geschoben.

Proc. an kohlens. Kalk in der Cementrohmischung		72,0	72,8
Proc. Zusammensetzung der erstellten Cemente:	Kieselsäure + Unlösliches	26,81	25,42
	Eisenoxydul + Thonerde	15,24	13,52
	Kalk	56,04	58,73
	Kalk : [SiO_2 + Unlösl. + Al_2O_3 + Fe_2O_3]	1 : 0,75	1 : 0,66
Siebrückstand auf dem	900-Maschensieb:	4,5 Proc.	2,5 Proc.
	5000-Maschensieb:	12,5 Proc.	18,5 Proc.
Abbindezeit:	ohne Gyps	5 Minuten Kuchen im Innern nach 24 Stunden noch weich	5 Minuten Kuchen im Innern nach 24 Stunden noch weich
	mit 2 Proc. Gyps	16 Stunden Nach 24 Stunden im Innern noch weich	18 Stunden Im Innern nach 24 Stunden noch weich
Normenprobe:	ohne Gyps	Bestanden	Bestanden
	mit 2 Proc. Gyps	Bestanden	Bestanden
Kochprobe nach C. Prüssing:	ohne Gyps	Bestanden Kuchen mürbe	Bestanden Kuchen mürbe
	mit 2 Proc. Gyps	Bestanden Kuchen mürbe	Bestanden Kuchen mürbe
Zugfestigkeit (1 : 3) in k/qc: (I Proben, die einen Tag an der Luft, die übrige Zeit unter Wasser erhärteten; II solche, welche nur an der Luft erhärteten. Durchschnitt von je 5 Proben.)	nach 3 Tagen	2,80	7,40
	nach 7 Tagen	I 2,27 / II 5,78	I 10,14 / II 13,56
	nach 28 Tagen	6,72 / 9,60	15,70 / 19,50
Temperaturerhöhung des ausgeglühten, wieder auf Zimmertemperatur abgekühlten Cementes, mit 15 Proc. Wasser zu Kuchen gepresst, bei Behandlung im Kohlensäurestrom		18 bis 73°	18 bis 75°
Kohlensäureaufnahme bei der Behandlung im Kohlensäurestrom in Proc.		5,4	7,26
Härte der Probekörper		mürbe	mürbe
Temperaturerhöhung des abgelagerten Cementes, mit 5 Proc. Wasser, mit Normalsand 1 : 3 zu Kuchen gepresst im Kohlensäurestrom		19 bis 29°	19 bis 31°

74,0	75,6	76,1	77,3	78,1	79,3	81,5
24,34	24,14	23,61	22,91	22,82	21,89	21,12
13,68	12,64	12,64	13,28	12,48	12,72	11,60
60,39	59,65	61,11	60,91	62,90	63,35	64,02
1 : 0,63	1 : 0,62	1 : 0,59	1 : 0,59	1 : 0,56	1 : 0,55	1 : 0,51
1,0 Proc.	4,7 Proc.	3,5 Proc.	4,5 Proc.	3,5 Proc.	2,0 Proc.	1/2 Proc.
20,0 Proc.	27,0 Proc.	5,5 Proc.	24,0 Proc.	14,5 Proc.	9,8 Proc.	4,0 Proc.
5 Minuten Bessere Erhärtung als die vorigen	8 Minuten	10 Minuten Gute Erhärtung	10 Minuten Gute Erhärtung	12 Minuten Gute Erhärtung	10 Minuten Gute Erhärtung	12 Minuten Nach eintägigem Lagern an der Luft Treibrisse
2 Stunden	3 Stunden	15 Minuten	3 Stunden	4 Stunden	6 Stunden	14 Stunden Nach eintägigem Lagern an der Luft Treibrisse
Bestanden	Bestanden	Bestanden	Bestanden	Kuchen lösen sich nach einigen Tagen von der Glasplatte, bleiben aber rissfrei		Zerfallen nach einigen Tagen
Bestanden	Bestanden	Bestanden	Bestanden	Wie ohne Gyps	Wie ohne Gyps	Wie ohne Gyps
Bestanden Kuchen mürbe	Bestanden Kuchen härter	Bestanden Kuchen hart	Bestanden Kuchen hart	Bestanden Kuchen hart	Treibt stark, mürbe	— —
Bestanden Kuchen mürbe	Bestanden Kuchen hart	Bestanden —	Bestanden —	Bestanden —	Bestanden Kuchen hart	— —
8,80	9,02	14,18	16,44	16,10	12,30	11,26
I / II	I / II	I / II	I / II	I / II	I / II	I / II
12,00 / 17,00	11,18 / 16,70	19,60 / 13,10	17,46 / 17,20	26,30 / 17,80	13,60 / 14,54	14,14 / 17,00
12,68 / 21,60	13,60 / 24,82	23,30 / 18,00	22,60 / 20,14	27,87 / 20,64	26,24 / 17,34	Proben zerfallen / 9,00
18 bis 78°	18 bis 88°	18 bis 92°	18 bis 96°	18 bis 96,5°	18 bis 96,5°	18 bis 96°
	7,74	10,37	9,32	11,06	10,69	15,53
mürbe	hart	hart	hart	hart	hart	mürbe
	19 bis 34°	19 bis 35°		19 bis 36°		

Erhärtung von Portlandcement im Meerwasser untersuchte nach R. **Buch** (Thonzg. 1896, 32) die Aalborger Cementfabrik. Die Festigkeit der Meerwasserproben bleibt hinter den Süsswasserproben zurück. Den chemischen Angriff des Meerwassers zeigen folgende Analysen:

	I				II				Analyse des verwendeten Cementes
	1 Cement, 3 Sand in Meerwasser versenkt 2 Jahre erhärtet		1 Cement, 3 Sand in Süsswasser 2 Jahre erhärtet		1 Cement, 3 Sand in Meerwasser versenkt 2 Jahre erhärtet		1 Cement, 3 Sand in Süsswasser 2 Jahre erhärtet		
	Die Oberfl. d. Probekörp. b. 1 mm Tiefe	Das Innere des Probekörpers	Die Oberfl. d. Probekörp. b. 1 mm Tiefe	Das Innere des Probekörpers	Die Oberfl. d. Probekörp. b. 1 mm Tiefe	Das Innere des Probekörpers	Die Oberfl. d. Probekörp. b. 1 mm Tiefe	Das Innere des Probekörpers	
Kieselsäure unlösl.	73,11	71,55	73,17	70,94					
Kieselsäure löslich	5,08	5,44	4,48	5,57	20,85	22,81	18,37	23,56	24,32
Thonerde u. Eisenoxyd	2,01	2,25	1,80	2,22	8,25	9,43	7,37	9,39	8,35
Kalk	10,73	13,66	12,78	14,86	44,03	57,27	52,40	62,84	63,09
Magnesia	1,84	0,41	0,30	0,28	7,55	1,72	1,23	1,18	1,30
Schwefelsäure	1,00	0,70	0,18	0,29	4,10	2,94	0,74	1,23	1,24
Chlor	0,64	0,90	—	—					
Glühverlust	5,90	4,96	7,14	5,89					
davon Kohlensäure	2,91	1,42	5,08	1,51					

Die Spalte II zeigt dieselbe Analyse wie I, jedoch so ausgerechnet, dass unaufgeschlossene Kieselsäure (der Normalsand) gleich 300 gesetzt ist, indem dieses annähernd dem verwendeten Normalsand entspricht. Im Süsswasser hat die Oberfläche des Probekörpers etwas Cementsubstanz, sowohl Kalk als Kieselsäure und Sesquioxyde abgegeben, welches den bekannten flockigen Niederschlag bildet. In den Meerwasserproben wird ausserdem etwas Kalk von der schwefelsauren Magnesia des Wassers zersetzt, an der Oberfläche der Probekörper natürlich am Auffallendsten. Diese Zersetzung fällt wahrscheinlich vorwiegend in die erste Zeit, bis sich eine etwas schützende Schicht von kohlensaurem Kalk gebildet hat, die das Wassereindringen besser abhalten kann.

Wirkung der Magnesia auf Cement in der Kälte untersuchten F. **Haas** und J. A. **Mc. Graw** (Engin. News; Thonzg. 1896, 535). Die wesentlichsten Ergebnisse der mit 10 verschiedenen Cementsorten ausgeführten Untersuchungen zeigt folgende Tabelle:

Name	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Gewichtstheile		Härte in Pf. (engl.) für 1 Qu.-Zoll (engl.) nach dem Gefrieren nach		Härte in Pf. (engl. f. 1 Qu.-Zoll (engl.) unt. normal. Bedingungen nach	
								Cement	Wasser	7 Tagen	28 Tagen	7 Tagen	28 Tagen
Louisville Star	23,39	2,16	5,96	41,28	15,39	0,81	1,17	14	5,4	41	59	82	82
Alsen	21,03	2,72	7,80	62,55	1,46	0,85	0,94	16	3,9	152	278	427	737
	19,84	—	—	62,31	2,29	—	—						
Dyckerhoff	19,80	3,14	8,94	62,29	2,22	1,13	1,07	16	3,5	224	264	508	758
Louisville Diamond	22,54	2,14	8,24	42,31	5,39	0,45	2,37	14	4,8	89	68	160	179
	22,22	—	—	—	—	—	—						
Germaina	22,21	2,17	7,92	62,08	1,24	0,68	1,10	16	4,1	124	214	285	660
Hydraulic Utich	19,89	1,35	11,61	29,51	20,38	1,06	4,90	11	4,3	23	54	92	234
	—	—	—	—	—	0,50	1,51						
Hoffman-Rosendale	21,73	4,14	11,18	33,77	21,20	1,53	1,46	16	4,8	10	49	136	209
	24,63	—	—	62,80	0,87	—	—						
Henry de Fosse	24,60	2,38	6,30	62,73	0,86	0,46	0,78	17	4,0	81	80	406	722
Union Akron	17,14	2,00	7,61	36,83	25,09	0,98	2,66	14	3,9	25	36	119	190
	—	—	—	—	—	0,77	1,35						
Buckeye	21,20	3,33	6,05	58,07	2,80	0,79	1,41	15	4,3	0	0	134	59

Danach beruht der Verlust an Festigkeit beim Portlandcement auf physikalischen Erscheinungen; der Magnesiagehalt hat dort nur geringe Wirkung, die unbedeutend ist im Gegensatz zu der physikalischen Wirkung. Der Procentverlust an Härte in natürlichen Cementen wechselt direct mit dem ansteigenden Gehalte an Magnesia in denselben; dagegen spielen physikalische Wirkungen keine sichtbare Rolle. Ein Portlandcement von der chemischen Zusammensetzung eines guten Cementes und einer relativ niedrigen Härte erleidet einen grösseren Procentverlust durch Gefrieren als einer von grosser Härte. Dies weist darauf hin, dass ein grosser Procentverlust in einem Portlandcemente auf unsorgfältiger Fabrikation desselben beruht.

Verbessernde Zuschläge beim Portlandcement. L. Erdmenger (Thonzg. 1896, 758 u. 820) vertritt die Ansicht, dass Portlandcement durch Zuschlag von Kieselsäure u. dgl. verbessert werde.

Sandcement, hergestellt durch Zusammenmahlen von 1 Th. Portlandcement und 3 bis 12 Th. Quarzsand, soll nach B. H. Wallin (Thonzg. 1896, 18) folgende Vorzüge vor Kalkmörtel haben: 1. dass der Sandcementmörtel in kürzester Zeit erhärten und dann die Härte des gewöhnlichen Kalkmörtels, die dieser erst nach Jahren erhält, übersteigen soll. Ein dreizölliger Nagel kann nach einigen Wochen nicht mehr in eine Fuge von Sandcement eingetrieben werden; 2. dass Sandcementmörtel ohne Einwirkung der Luft erhärtet, gleich schnell unter Wasser,

in feuchtem Boden oder inmitten einer starker Mauer, wo gewöhnlicher Kalkmörtel niemals oder erst nach vielen Jahren vollständig fest wird; 3. dass Sandcementmörtel wie gewöhnlicher Cementmörtel bei der Erhärtung nicht schwindet, sondern die Wand ohne jegliche Setzung lässt; 4. dass Sandcement keinerlei chemisch gebundenes Wasser, wie der gelöste Kalk enthält, so dass die Gebäude sofort zu beziehen sind, nicht durch Feuchtigkeit oder Senkung leiden.

Untersuchung von Cementmörteln mit verschiedenen Sandsorten führten nach A. S. Cooper (J. Frankl. 140; Thonzg. 1896, 123) zu folgenden Schlussfolgerungen: 1. Unter sonst gleichen Umständen sind grobe Sande zur Herstellung von Cementmörtel besser geeignet als feine Sande bis zu der zwischen dem 22- und 40-Maschensiebe liegenden Abstufung (d. h. bis zur Sandkorngrösse von ungefähr 2,1 mm). — 2. Bei den unterhalb der zwischen dem 223- und 335-Maschensiebe liegenden Kornfeinheitsabstufungen (d. h. unterhalb der Sandkorngrösse von etwa 0,42 mm) spielt die Korngrösse keine wesentliche Rolle. — 3. Die Form und Oberflächenbeschaffenheit der Körner verschiedener Sande sind von gleicher Bedeutung hinsichtlich der Werthschätzung für Cementmörtel wie die Grösse, und zwar geben Sandkörner mit rauhen zackigen Flächen festere Mörtel als solche mit glatten Flächen.

Wirkung von Wasser auf Cement. Nach A. Stutzer (Z. angew. 1896, 317) wurde der Cementputz zweier Wasserbehälter zerstört. Die Leitungswasser vieler Städte des Rheinthales zeichnen durch einen hohen Gehalt an Kohlensäure sich aus, und finden sich an vielen Orten kohlensäurehaltige Mineralquellen. Offenbar hatte die Kohlensäure den Kalk in Form von Calciumbicarbonat gelöst und fortgeführt.

Verhalten der hydraulischen Bindemittel zum Meerwasser bespricht W. Michaëlis (Verh. Gew. 1896, 157). Lässt man auf Kieselsäure-Eisenoxyd- und Thonerde-Hydrat eine dauernd gesättigt erhaltene Kalklösung (Kalkwasser) einwirken, so vermögen sich, als höchste Sättigungsstufen, folgende Kalkverbindungen zu bilden:



$$2\,SiO_2,\ 3\,CaO + x\,H_2O$$



$$2\,Fe_2O_3,\ 4\,CaO + y\,H_2O$$



$$2\,Al_2O_3,\ 5\,CaO + z\,H_2O$$

Die Werthe von x, y und z sind nicht mit Sicherheit ermittelt worden; angenommen werden dieselben zu 6, 7 und 8 beziehungsweise; als minimalster Wassergehalt bleibt ein solcher, wobei auf 1 Aeq. CaO 1 Aeq. H_2O kommt. Es wird angenommen, dass die angeführten Verbindungen sich vollziehen und dass der überschüssige Kalk als Kalkhydrat ausgeschieden wird, wie dies augenscheinlich im Portlandcement der Fall ist, welchen man im erhärteten Zustande mit Kalkhydrat-Krystallen ganz durchsetzt findet. H. Le Chatelier nimmt bekanntlich eine krystallisirende Verbindung an: $2\,CaOSiO_2 + 5\,H_2O$, desgleichen ein Hydroaluminat: Al_2O_3, $3\,CaO + 12\,H_2O$. Ob beim hydraulischen Erhärtungsprocess Kalkhydrosilicat in Krystallen sich

bildet oder ob dieses seiner Unlöslichkeit wegen nicht krystallisiren kann, sondern ein Colloid ist, dies ist für die folgenden Betrachtungen belanglos. Es ist bekannt, dass die Verbindung Al_2O_3 3 CaO bei der Wasseraufnahme in hohem Grade treibt; schon deshalb kann man diese Verbindung im normalen Portlandcement als vorherrschende nicht annehmen. Ueber das sehr unbeständige, vom Wasser sofort vollständig zersetzbare Kalkhydroferrat gibt Le Chatelier nichts Näheres an; mithin ist eine andere, als die oben angegebene Verbindung überhaupt nicht nachgewiesen worden. Für die krystallisirende Kalk-Aluminat-Sulfat-Verbindung wurde die Zusammensetzung gefunden: $2(Al_2O_3, 3\,CaO + 5\,(CaOSO_3) + 80\,H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). E. Candlot gibt 120 H_2O für die lufttrockenen Krystalle an. Aber auch die Zusammensetzung: Al_2O_3, 3 CaO + 3 $CaOSO_3$ + 30 H_2O hat Michaëlis, nach dem Trocknen über Schwefelsäure, beobachtet. Für die folgende Betrachtung soll nur diese zweite Verbindung in Rechnung gezogen werden, welche mit 30 Aeq. Wasser, also jedenfalls mit weniger Wasser, als in Wirklichkeit der Fall sein muss, krystallisirt. Jeder Gewichtstheil Thonerde, welcher als Kalkhydroaluminat in den hydraulischen Mörteln zunächst auftritt, vermag gegen 12 Th. dieses Doppelsalzes zu bilden. Die Kalkhydroferrat-Verbindung verhält sich ganz ähnlich; es wurde die Zusammensetzung Fe_2O_3, 3 CaO + 2 CaO,SO_3 + x H_2O ermittelt, aber noch nicht krystallisirt erhalten. Als noch nicht ausser Zweifel, soll dieselbe bei den folgenden Betrachtungen ganz unberücksichtigt bleiben; nur soviel darf angenommen werden, dass sie in derselben Richtung wirksam ist, als die Thonerde-Doppelverbindung.

1 Th.	Al_2O_3	bildet	3,062	Th.	$2\,Al_2O_3$, 5 CaO + 8 H_2O
1 „	Al_2O_3	„	3,7	„	Al_2O_3, 3 CaO + 6 H_2O
1 „	Al_2O_3	„	4,735	„	Al_2O_3, 3 CaO + 12 H_2O
1 „	Al_2O_3	„	11,856	„	Kalk-Aluminat-Sulfat
1 „	Al_2O_3, 3 CaO + 6 H_2O	„	3,2175	„	„ „ „
		oder	4,4636	„	E. Candlot's Doppelsalz mit 120 H_2O
1 „	CaO, SO_3	bildet nahezu	3	„	Kalk-Aluminat-Sulfat
1 „	CaO, H_2O	„ „	2,3243	„	CaO, SO_3 + 2 H_2O.

Die eigentlichen römischen (Roman-) Cemente, mit einem Hydraulicitäts-Verhältniss von 1 Th. Silicat [Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd (Manganoxyd)] auf 1,1 bis 1,2 Th. Kalk hält Michaëlis für die vorzüglichsten Wassermörtel, weil sie beim Erhärtungsprocess die stabilsten Verbindungen bilden, ohne ungesättigte Reste. Beispielsweise erfordert ein römischer Cement von der Zusammensetzung:

Kieselsäure	= 24,00	Proc. oder in Aeq.	0,400
Thonerde	= 10,28	„ „ „ „	0,200
Eisenoxyd	= 4,80	„ „ „ „	0,030
Kalk	= 49,00	„ „ „ „	0,875
Schwefelsäure	= 3,20	„ „ „ „	0,040
Magnesia, Alkalien	= 5,00	„	
Rückstand	= 3,72	„	

wenn man die kalkreichsten Eingangs aufgestellten Verbindungen annimmt:



$$2\ SiO_2,\ 3\ CaO;\ 2\ Fe_2O_3,\ 4\ CaO;\ 2\ Al_2O_3,\ 5\ CaO$$

$$0{,}4 \times \frac{3}{2} + 0{,}2 \times \frac{5}{2} + 0{,}03 \times 2 + 0{,}04 = 1{,}2 \text{ Aeq. oder } 67{,}2 \text{ Th.}$$

Kalk. Es können sich also, da nur 0,875 Aeq. Kalk vorhanden sind, so kalkreiche Verbindungen gar nicht einmal bilden, sondern es werden sich in der Hauptsache kalkärmere, also stabilere Kalkverbindungen: SiO_2, CaO; 2 Al_2O_3, 3 CaO; 2 Fe_2O_3, 3 CaO bilden, für welche nur 0,785 Aeq. oder 43,96 Th. CaO erforderlich sind; die restirenden 5,04 Th. Kalk werden dann für kalkreichere Verbindungen verwendet werden. Kein freier, ungesättigter Kalk verbleibt hier in dem erhärteten Mörtel übrig. — Abgesehen zunächst von der Doppelverbindung von Kalk-Aluminat-Sulfat Al_2O_3, 3 CaO + 3 $CaOSO_3$ + 30 H_2O gäbe dieser Romancement bei seiner Erhärtung nur folgende stabile Verbindungen:

Kalkhydrosilicat	mit 1 bis	1,5	CaO	auf	1 SiO_2
Kalkhydroaluminat	„	3	CaO	„	2 Al_2O_3
Kalkhydroferrat	„	3	CaO	„	2 Fe_2O_3

Gyps, Magnesiahydrat und Aetzkalihydrat, wovon nur die letzteren einen ungesättigten Rest bilden, aber mit Schwefelsäure keine schädlich wirkenden, sondern leicht lösliche Salze erzeugen. — Da die römischen Cemente aber nur bei Rothglut, ja sogar nur bei mässiger Rothglut erbrannt werden können, wobei sie sich nicht verdichten, so bilden sie nur lockere Bindemittel, welche demzufolge auch die bei der Wasseraufnahme sich bildenden Verbindungen in stark aufgequelltem Zustande enthalten, und dies ist die Ursache, weshalb die aus ihnen erzeugten Mörtel beim Austrocknen an der Luft sehr erheblich schwinden durch den Verlust des nur lose gebundenen Wassers. Als lose gebundenes oder Quellungswasser ist aber, bis auf minimale Mengen, alles Wasser anzusehen, welches diese Hydrate mehr enthalten als dem Kalkhydrat entspricht. — Die hydraulischen Kalke, als deren vorzüglichsten Repräsentanten man den Kalk von Teil (Südfrankreich, Dep. de l'Ardêche) betrachten kann, stehen in physikalischer Hinsicht den römischen Cementen ganz nahe; sie sind meist noch lockerer, wenigstens die sogenannten leichten hydraulischen Kalke. Betrachtet man den Kalk von Teil, welcher im frisch ausgeglühten Zustande enthält:

Kieselsäure	= 22,80	Proc.	oder in Aeq.	0,380
Thonerde	= 2,57	„	„ „ „	0,025
Eisenoxyd	= 0,88	„	„ „ „	0,0055
Schwefelsäure	= 0,64	„	„ „ „	0,008
Kalk	= 68,60	„	„ „ „	1,225
Magnesia	= 1,60	„		

und nimmt man die kalkreichsten Verbindungen bei seiner Erhärtung an, so verbrauchen diese

$$0{,}38 \times \frac{3}{2} + 0{,}025 \times \frac{5}{2} + 0{,}0055 \times 2 + 0{,}008 = 0{,}6515$$

Aeq. oder 36,48 Th. Kalk; es verbleibt also ein ungesättigter Rest von 32,12 Th. CaO neben 1,6 Th. Magnesia. Der Portlandcement, welcher vom physikalischen Standpunkte den römischen Cementen und den hydraulischen Kalken sehr überlegen ist, da er durch die Sinterung bei Weissglut in hohem Maasse verdichtet ist, muss, wenn er beim Erhärtungsprocess ebenfalls aufquillt, sich dabei in weit höherem Grade in sich selbst verdichten, weil die erheblich dichteren Massentheilchen näher bei einander liegen, also in dem gleichen Raume beträchtlich mehr quellende Substanz darbieten (das mittlere Verhältniss der Massen von Portlandcement zu Romancement im gleichen Raume ist etwa 5 : 3 und zu hydraulischem Kalk etwa wie 5 : 2,5 bis 2); der gesinterte Portlandcement hat also ein viel grösseres Volumgewicht und der Mörtel erlangt demgemäss eine viel höhere Festigkeit und Verdichtung. Vom chemischen Gesichtspunkte hält Michaëlis die Portlandcemente minderwerthig, weil sie, ähnlich dem Kalk von Teil, einen bedeutenden Rest von nach Sättigung strebendem Kalk bei ihrer hydraulischen Erhärtung erzeugen. Betrachtet man beispielsweise zwei Portlandcemente, von denen der eine (I) an der unteren, der andere (II) an der oberen Grenze des Kalkgehaltes liegt, nämlich mit 1 Th. Silicat auf 1,7 Kalk und mit 1 Th. Silicat auf 2,32 Kalk, und wovon I enthält:

Kieselsäure	= 22,50	Proc. oder in Aeq.	0,3750
Thonerde	= 8,99	" " " "	0,0875
Eisenoxyd	= 4,00	" " " "	0,0250
Schwefelsäure	= 1,00	" " " "	0,0125
Kalk	= 61,04	" " " "	1,0900
Magnesia, Alkalien u. dgl.	= 2,47	"	

so findet man, die kalkreichsten hydraulischen Verbindungen erfordern: 0,84375 Aeq. oder 47,25 Kalk; es bleiben mithin mindestens 13,79 Th. Kalk ungesättigt, neben Magnesia und Alkalien. Bei dem kalkreicheren Cemente II, mit einer Zusammensetzung von

Kieselsäure	= 20,778	Proc. oder in Aeq.	0,3463
Thonerde	= 5,819	" " " "	0,0566
Eisenoxyd	= 2,720	" " " "	0,0170
Schwefelsäure	= 0,520	" " " "	0,0065
Kalk	= 68,379	" " " "	1,2210
Magnesia, Alkalien	= 1,784	"	

bleibt ein Rest von 1,221 — 0,70145 Aeq. oder von 29,1 Th. Kalk; wenn man die kalkreichsten Verbindungen beim Erhärtungsprocess als wirklich gebildet annimmt. — Bei einem Portlandcemente mittlerer Zusammensetzung, mit 1 Th. Silicat auf 2 Th. Kalk, werden um 25 Proc. Kalk, bezw. um 33 Proc. Kalkhydrat abgeschieden. Dieses Kalkhydrat findet sich deutlich erkennbar in jedem Portlandcementmörtel auskrystallisirt, soweit es nicht Gelegenheit hatte, in kohlensauren Kalk überzugehen. Der freie Kalk muss so lange reagiren und arbeiten, bis er

auf die eine oder andere Weise in eine gesättigte Verbindung übergeführt ist. Dies geschieht zunächst von der Oberfläche aus durch Aufnahme von Kohlensäure, wenn der Mörtel sich an der Luft oder in kohlensäurehaltigem Wasser befindet; im Meerwasser sind es vorzugsweise die löslichen Schwefelsäureverbindungen, welche mit dem Kalk in Wechselwirkung treten. Zunächst wird der vollkommen freie Kalk sich in Calciumcarbonat beziehungsweise Sulfat verwandeln; demnächst derjenige, welcher sich in Form der höchst unbeständigen Eisenoxydverbindung vorfindet; darauf erfolgt der Angriff auf das Kalkaluminat und zuletzt auf das -Silicat. Schon die Bildung von Kalksulfat mit 2 Aeq. Wasser bedingt eine beträchtliche Volumvermehrung und reicht zur Zerstörung des bei der Wasseraufnahme gewonnenen Zusammenhanges hin. Mit dieser Gypsbildung vergesellschaftet sich aber die Bildung von Kalk-Aluminat-Sulfat, dessen Bildung eine grosse Volumvermehrung und in Folge dessen Zerstörung des Zusammenhanges bedingt; denn diese Doppelverbindung krystallisirt mit mindestens 30, wahrscheinlich mit 60 Aeq. Wasser; sie zerspaltet dabei Korn für Korn den festesten Mörtel bis zu einem zusammenhanglosen Schlamm, in welchem nur die durch Calciumcarbonat-Bildung geschützten Theile einen gewissen Zusammenhang bewahren können. — Untersucht man die römischen Cemente, die hydraulischen Kalke und Portlandcemente auf diese Bildung von Kalksulfat und sodann von Kalkaluminat-Sulfat und legt man dabei die oben gewählten Typen zu Grunde, so zeigt sich, dass im Romancement aller Kalk gebunden ist und keine Neigung hat, sich mit Magnesiumsulfat umzusetzen. Die im Mörtel vorhandenenen 5,44 Th. Calciumsulfat vermögen mit dem vorhandenen Kalkaluminat aber doch schon mindestens 16 Th. des Doppelsalzes zu bilden, also unter Hinzutritt von etwa 11 Th. fester Masse; diese Menge aber findet Platz in den Porenräumen. Gute Romancemente widerstehen dem Meerwasser vortrefflich. — Beim Kalk von Teil ist in der Regel ein grosser Antheil des freiwerdenden Kalkes durch die längere Zeit vor der Verwendung im Meerwasser andauernde Lufterhärtung in Carbonat verwandelt worden und damit der Gypsbildung entzogen. Setzt man den Fall, es hätte keine nennenswerthe Calciumcarbonat-Bildung stattgehabt, so würden etwa 30 Th. Kalk der Gypsbildung zugänglich sein und es würden dann aus 39,643 Th. Kalkhydrat 92,144 Th. Gyps hervorgehen können, welche allein schon den Mörtel zerstören würden; es bilden sich aber weiter noch aus den vorhandenen 5,97 Th. Kalkaluminat mit einem Theile dieses Gypses gegen 30 Th. der Doppelverbindung; es träte damit ein Zuwachs an fester Masse ein von 60 Th., nämlich 30 Th. Doppelsalz + 92 Th. Gyps minus vorhandener 39,6 Th. Kalkhydrat + 9,25 Th. Kalkhydroaluminat + 13 Th. Gyps für die Doppelsalzbildung verwendet. — Hier spielt also die Gypsbildung die Hauptrolle; diese für sich gibt einen Massezuwachs von 52,5 Th., die Doppelsalzbildung tritt dagegen zurück, weil die hydraulischen Kalke nur wenig Thonerde zu enthalten pflegen und in der Hauptsache aus Kalk und Kieselsäure bestehen. Zweifelsohne

hat aber das Doppelsalz eine viel stärkere Krystallisationskraft, mithin eine viel grössere Treibkraft. — Beim Portlandcement mittleren Kalkgehaltes mit 64 Proc. Kalk, 7,2 Proc. Thonerde und 0,8 Proc. Schwefelsäure scheiden sich um 25 Proc. CaO bez. 33 Th. CaH_2O_2 ab, welche mit Magnesiumsulfat sich in 74,5 Th. Gyps umsetzen, also einen Massezuwachs von 41,5 Th. herbeiführen. Die vorhandenen 7,2 Proc. Thonerde hatten 26,64 Th. Kalkhydroaluminat gebildet und verwandeln sich nun mit dem vorhandenen Gyps in mindestens 85 Th. Doppelsalz. Der Gesammtzuwachs an Masse beträgt hier 74,5 Gyps + 85 Doppelsalz minus vorhandene 33 CaH_2O_2 + 26,64 Kalkhydroaluminat + 36 aus dem vorhandenen Gyps = rund 64 Th. Dieser enorme Massezuwachs auf etwa 125 Th. hydraulisch erhärteten Bindemittels muss unweigerlich dessen totale Zerstörung bewirken, wenn nicht besondere günstige Umstände die Wechselwirkung der löslichen Sulfate im Meerwasser hemmen oder abschwächen. — Der kohlensaure Kalk kann bei gewöhnlicher Temperatur von den Sulfaten nicht zersetzt werden; die möglichst weitgehende Verwandlung des überschüssigen Kalkhydrates in Calciumcarbonat bildete daher das vornehmste Schutzmittel, und in dem Umstande, dass die hydraulischen Kalke bei ihrer Verwendung für Seebauten schon ihrer mässigen Anfangserhärtung wegen längere Zeit vor der Versenkung bez. der Einwirkung des Meerwassers an der Luft erhärteten und dabei reichlich Kohlensäure aufnehmen können, wird die Erklärung zu suchen sein, dass z. B. der Kalk von Teil sich angeblich besser bewährt hat, als der Portlandcement. Es ist deshalb auch begründet, wenn man die aus Portlandcement-Beton erzeugten Blöcke vor ihrer Versenkung in das Meer erst eine lange Zeit an der Luft erhärten und sie mit einem Schutzmantel umgeben lässt, in welchem der freie Kalk sich in Calciumcarbonat verwandeln kann. Kann aber das Meerwasser später an den Kern treten, bis zu welchem die Kohlensäure nicht vorgedrungen war, so tritt die Wechselwirkung und Zerstörung dennoch ein und es wird die in Carbonat verwandelte äussere Schale aufgeborsten und abgehoben von dem dann schnell zu Grunde gehenden Innern. — Der kieselsaure Kalk widersteht ziemlich gut der Umwandlung in kohlensauren Kalk. Der über 1 Aeq. hinausgehende Kalk ist viel leichter löslich in Wasser und wird auch leichter in kohlensauren Kalk verwandelt; je kalkärmer, desto stabiler ist die Verbindung auch dem Angriffe der Kohlensäure gegenüber. Es hält schon sehr schwer, in nur kleinen Mörtelkörpern von 50 cc bis 100 cc den Kalk gänzlich in Carbonat überzuführen, selbst in einer reinen feuchten Kohlensäureatmosphäre. Das Kalkkaliumaluminat zerlegt sich schon leichter und ganz vollständig wird die Eisenoxydkalkverbindung von der Kohlensäure zersetzt. — Ueber den Einfluss der Kohlensäure, die Art der Einwirkung, insbesondere auf die Festigkeit und auf die Widerstandsfähigkeit des Portlandcementmörtels gegen Meerwasser wurde folgende Untersuchung angestellt. — Aus 1 Th. Stettiner Portlandcement und 3 Th. Berliner Normalsand, sowie aus 1 Th. dieses Cementes und 5 Th. Normalsand wurden je 10 Zug-

probekörper nach dem Normenverfahren hergestellt. Diese erhärteten die ersten 24 Stunden, vor Kohlensäure geschützt, in feuchter Luft, alsdann in verschlossenen Standflaschen in ausgekochtem destillirten Wasser 56 Tage lang. Nun wurde je die Hälfte der Probekörper unter einer Glocke 5 Wochen lang mit feuchter Kohlensäure behandelt und alsdann zu den anderen in die Standflaschen zurückgebracht, um noch weitere 4 Wochen unter Wasser zu erhärten. Bei der nun folgenden Prüfung auf Zug- und Druckfestigkeit (k/qc) waren die Probekörper also 120 Tage alt. Das Ergebniss der Prüfung war folgendes:

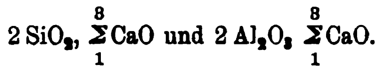
Cementmörtel 1 : 3				Cementmörtel 1 : 5			
a) vor CO_2 geschützt		b) mit CO_2 behandelt		c) vor CO_2 geschützt		d) mit CO_2 behandelt	
Zug	Druck	Zug	Druck	Zug	Druck	Zug	Druck
26,5	301	27,5	336	13,5	115	15,5	139
25,5	323	30,0	364	13,5	115	20,0	150
28,0	330	28,5	374	14,0	96	16,5	130
28,0	357	29,0	322	14,5	105	15,5	138
26,0	237	27,5	296	14,5	132	16,5	133
Mittel 26,9	309	28,5	338	14,0	112	16,8	138

Es fand sich für den Mörtel

1:3 a Kohlensäure = 0,565 Proc.
Chemisch gebund. Wasser = 3,046
1:3 b Kohlensäure = 1,506
Chemisch gebund. Wasser = 3,150
1:5 c Kohlensäure = 0,483
Chemisch gebund. Wasser = 2,336
1:5 d Kohlensäure = 1,954
Chemisch gebund. Wasser = 1,896

Im Mörtel 1:3 waren 14,38 Proc. Kalk, im Mörtel 1:5 10 Proc. Kalk, mithin waren bei b nur 13,3 Proc. des gesammten Kalkes in Carbonat verwandelt worden und bei d nur 24,86 Proc. Man erkennt, dass die Aufnahme von Kohlensäure selbst bei so kleinen Körpern, wie es die Normalzugprobekörper sind, in Kohlensäure nur sehr langsam von Statten geht bez. sehr unvollständig ist und, dass es einer sehr lange andauernden Behandlung bedarf, um die Kalksilicate und -Aluminate zu zerlegen; dass also selbst ein sehr langes Lagern von Betonblöcken an der Luft doch immer nur eine oberflächliche Carbonatation herbeiführen wird. (Vgl. S. 737.) Erst in gröblich gepulvertem Zustande, lange Zeit der Einwirkung der Kohlensäure ausgesetzt, wurde schliesslich der gesammte Kalk in Carbonat übergeführt; dies zeigt, dass die Einwirkung der Kohlensäure durchaus derjenigen des süssen Wassers zu vergleichen ist; je kalkärmer die Hydrosilicate und -Aluminate werden, desto widerstandsfähiger erweisen sie sich. — Einige Hälften der gerissenen Probekörper wurden sodann in Meerwasser und in 2proc. Bittersalzlösung verbracht; die vor Kohlensäureaufnahme geschützten gingen rasch zu Grunde; aber auch

die mit Kohlensäure behandelten waren bereits nach 7 Monaten stark angegriffen und sichtbar stärker die poröseren Mörtel 1 : 5, obwohl sie mehr Kohlensäure aufgenommen hatten. Die dem Meerwasser ausgesetzten hydraulischen Mörtel sollten also die stabilsten Verbindungen von Kalkhydrat mit Kieselsäure-, Thonerde- und (Eisenoxyd-) Hydrat sein:



$$2\,SiO_2,\ \sum_1^8 CaO \text{ und } 2\,Al_2O_3\ \sum_1^8 CaO.$$

Im süssen Wasser liegt die Sache viel günstiger; hier kann nur der freie Kalk entweder in Lösung geführt oder in Carbonat umgewandelt werden. Je mehr Kalk vom Wasser ausgelaugt wird, desto schwerer löslich wird der zurückbleibende an Kieselsäure oder Thonerde gebundene Kalk, wie dieses schon Le Chatelier nachgewiesen hat. Dabei kann wohl der Mörtel poröser werden; aber bis zur vollständigen Lösung des gesammten Kalkes kommt es wohl niemals. Im Kleinen lässt sich Portlandcementmörtel, wenn er vor Kohlensäureaufnahme geschützt war, durch Digestion mit ausgekochtem Wasser vollständig von seinem Kalk befreien, so dass nur die Hydrate von Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd zurückbleiben; aber für Stücke von nur wenigen cc gehört bereits eine jahrelang fortgesetzte Behandlung mit sehr grossen Wassermengen dazu, um diese völlige Zerlegung herbeizuführen. Im süssen Wasser tritt also der entgegengesetzte Process ein, der Kalk tritt aus dem Mörtel theilweise aus und macht den Mörtel wohl poröser; niemals aber treten in einem tadellosen Cement in Folge Spannungen auf, welche den Zusammenhang durch Treiben vernichten. Wenn Portlandcement mit 64 Proc. bis 66 Proc. CaO und als vollkommen gemischter und gebrannter Cement mit bis nahe 70 Proc. CaO (geschmolzener Portlandcement) mit Wasser erhärtet, so ist die verbindende Kraft bei der Hydratbildung grösser als die dehnende Kraft des Quellens, wofern der Kalk gleichmässig durch die ganze Masse zur Ausscheidung kommt. In diesem Falle vermehrt der Kalk ebensowenig sein Volumen beträchtlich, als es feinst gepulverter Aetzkalk thut, wenn er mit Sand zuvor trocken zu Mörtel gemischt und dann mit Wasser angemacht wird. Die alsdann stattfindende Volumvermehrung bleibt innerhalb der Porenräume und es tritt eine Verdichtung der Masse in sich ein. Wenn unvollkommene Mischungen gebrannt werden, befinden sich im gesinterten Cement freier Kalk und zu hochkalkige Silicate, Aluminate und Ferrate, von denen bekanntlich diejenigen mit 3 und mehr als 3 Aeq. CaO auf 1 Aeq. SiO_2, Al_2O_3 und Fe_2O_3 eine dem freien Kalk ähnliche Volumvermehrung bei Hinzutritt des Wassers zeigen. Es gibt vollkommen volumbeständigen, d. h. von Treiberscheinungen freien Portlandcement, mit dem Verhältniss von 1 Th. Silicat (Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd [Mangan]) auf 2,4 Th. Kalk oder nach französischer Bezeichnung mit einem Hydraulicitätsfactor von 0,416. Dass die geschlossene Structur, also die Wasserundurchlässigkeit ein sehr wesentliches Hilfsmittel ist, liegt auf der Hand. Die Magnesia, welche bei der Wechselwirkung des Seewassers auf die hydraulischen Mörtel

sich abscheidet und der man fälschlich die Zerstörung zugeschrieben hat, ist im Gegentheil ein Schutzmittel; denn wo die Molecüle von Magnesiumsulfat mit Kalkhydrat sich umsetzen, scheidet sich das unlösliche Magnesiahydrat ab und hilft durch Porenverschluss dichten, also wasserundurchlässig machen. Es handelt sich also nur um die schädliche Wirkung der Schwefelsäure bez. der löslichen Sulfate. Das Magnesiumsulfat ist allerdings das Sulfat im Besonderen, welches im Meerwasser wirkt; aber Calciumsulfat, Alkalisulfat, genug jedes wasserlösliche Sulfat hat die gleiche zerstörende Einwirkung, nur nicht die gleiche Energie. Andere mechanische Schutzmittel sind Inkrustationen von Pflanzen und Thieren oder Schlammdecken, welche die Oberfläche dichten und damit die dauernde Einwirkung des Seewassers verhindern. — Für die der folgenden Versuchsreihe wurden Bauschinger-Stäbe von 10 cm Länge und 5 cc quadratischem Querschnitt angefertigt aus folgenden Mörtelmischungen, wobei echt rheinischer Trass aus dem Nettethal zur Verwendung kam.

1.	4 Th.	Portlandcement „Stern“ mit weniger als 6 Proc. Thonerdegehalt,
	10	Quarzsand;
2.	2	dieses Cementes,
	2	Trass,
	10	Quarzsand;
3.	4	dieses Cementes,
	1,2	Kieselsäurehydrat (lufttrockenes),
	13	Quarzsand;
4.	4	dieses Cementes,
	1,1	Rothgeglühter Kaolin von Zettlitz,
	12,7	Quarzsand;
5.	4	Portlandcement mit etwa 9 Proc. Thonerde (geschlämmte Rohmasse),
	10	Quarzsand;
6.	2	dieses Cementes,
	2	Trass,
	10	Quarzsand;
7.	4	dieses Cementes,
	16	Normalsand;
8.	4	dieses Cementes,
	1,2	Kieselsäurehydrat wie für 3,
	13	Quarzsand;
9.	4	dieses Cementes,
	1,1	Rothgeglühter Kaolin wie für 4,
	12,7	Quarzsand;
10.	4	Portlandcement mit etwa 9 Proc. Thonerde (trockene Aufbereitung).
	10	Quarzsand;
11.	2	dieses Cementes,
	2	Trass,
	10	Quarzsand;
12.	4	dieses Cementes,
	16	Normalsand;
13.	4	dieses Cementes,
	1,2	Kieselsäurehydrat wie für 3 und 8,
	13	Quarzsand;
14.	4	dieses Cementes,
	1,1	Rothgeglühter Kaolin wie für 4 und 9,
	12,7	Quarzsand;

15.	100 Th.	Bayerischer Romancement,
	36	Wasser;
16.	4	dieses Romancementes,
	10	Quarzsand,
	13	Wasser;
17.	100	Bosnischer Romancement,
	36	Wasser;
18.	4	dieses Romancementes 17,
	10	Quarzsand,
	13	Wasser;
19.	4	Kalk von Teil,
	12	Normalsand;
20.	4	Kalk von Teil,
	20	Normalsand;
21.	5	Kieselsäurehydrat wie für 3, 8 und 13,
	12,5	Marmorkalkbrei mit 32 Proc. Glührest,
	20	Quarzsand;
22.	6	Rothgeglühter Kaolin wie für 4, 9 und 14,
	16,5	Marmorkalkbrei wie für 21,
	28,5	Quarzsand;
23.	4	Kieselsäureanhydrid (hydraulische weissgeglühte Kieselsäure),
	19	Marmorkalkbrei wie für 21 und 22.

Alle daraus erzeugten Mörtelstäbe erhärteten die ersten 24 Stunden an der Luft im feuchten, aber vor Kohlensäure geschützten Raume; sodann wurde die eine Hälfte der Stäbe in dauernd gesättigt erhaltene Gypslösung in hermetisch verschlossene Standflaschen verbracht; die andere Hälfte in 1 Proc. Magnesiumsulfatlösung in hermetisch verschlossenen Standflaschen aufbewahrt. Diese Lösung wurde die ersten 14 Tage täglich, dann bis zu 3 Monaten wöchentlich, von da ab monatlich erneuert. In Gypslösung trat ein:

	der Beginn der Zerstörung:	Völlige Zerstörung:
bei 1.	nach 6 Monaten	nach 1 Jahr
„ 5.	„ 6 „	„ 1 „
„ 7.	„ 3 „	„ 6 Monaten
„ 10.	„ 3 „	„ 9 „
„ 12.	„ 3 „	„ 6 „
„ 20.	„ 1 Jahr	—
„ 22.	„ 14 Tagen	„ 1 „

Alle übrigen sind zur Zeit, nach 2 Jahren, völlig unverändert. In 1proc. Magnesiumsulfatlösung trat ein:

	Beginn der Zerstörung:	Völlige Zerstörung:
bei 1.	nach 6 Monaten	nach 1 Jahr
„ 5.	„ 6 „	„ 9 Monaten
„ 7.	„ 4 „	„ 6 „
„ 10.	„ 3 „	„ 9 „
„ 12.	„ 3 „	„ 6 „
„ 17.	„ 18 „	—
„ 20.	„ 12 „	—
„ 22.	„ 8 Tagen	„ 1 „

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass der Mörtel 22 aus Kaolin und Kalkbrei sowohl in Gyps- als in Bittersalzlösung sehr schnell zerstört wird, während derselbe in süssem Wasser vollkommen gesund blieb.

Hierfür gibt es zwei Gründe: erstens ist rothgeglühter Kaolin eine sehr lockere Puzzolane, gibt also einen, wenn auch wasserdichten, so doch sehr wenig verdichteten Mörtel; zweitens ist Kaolin die thonerdereichste Puzzolane; denn seine Zusammensetzung ist: 55 Th. Kieselsäure auf 42 Th. in 100. Die Mischung aus 6 Th. Kaolin und 16,5 Th. Marmorkalkbrei enthielt mithin:

3,30 Th.	Kieselsäure	oder in Aeq.	550
2,52 „	Thonerde	„ „ „	244
5,28 „	Kalk	„ „ „	943

so dass sich fast genau $SiO_2CaO + 2\,Al_2O_3, 3\,CaO$ bilden konnte; das Aluminat ist hier die alleinige Ursache der Zerstörung; dass diese so schnell eintritt, erklärt sich aus dem hohen Thonerdegehalte. Es kann 1 Th. Thonerde nahezu die 12fache Menge des Kalkaluminatsulfates mit 30 Aeq. Wasser bilden; das Bindemittel aus Kaolin und Kalkbrei hat aber 22,7 Proc. Thonerde, und daraus können um 270 Th. der Doppelverbindung hervorgehen. Trotzdem haben die 3 mit Kaolin gemischten Portlandcementmörtel sich bis jetzt (2 Jahre lang) gut gehalten, was nur der Bindung des freien Kalkes durch diesen Zuschlag zu verdanken ist. Die ungemischten Portlandcemente sind schnell zu Grunde gegangen: die beiden mit 9 Proc. Thonerdegehalt schneller als der Sterncement mit nur 5 bis 6 Proc. Thonerde. Der Kalk von Teil hat sich bis jetzt gehalten; der porösere Mörtel 1 : 5, der vor jeder Kohlensäureaufnahme geschützt erhärtete, zeigt an einem Stabe einen Beginn der Zerstörung an der empfindlichsten Stelle, der Ecke nämlich. Der bayerische Romancement hat sich rein wie 1 : 2,5 bis zur Stunde tadellos gehalten; beim bosnischen Romancement begann in Magnesiumsulfatlösung die Zerstörung nach 18 Monaten an einer Ecke; der Sandmörtel dieses Cementes ist noch völlig unverändert. Die Zusammensetzung dieser beiden Romancemente, in vollkommen ausgeglühtem Zustande, war:

	Bayerischer	Bosnischer
Sand und Thon	= 6,381	2,920
Kieselsäure	= 23,881	30,180
Thonerde	= 9,709	9,036
Eisenoxyd	= 4,052	3,669
Kalk	= 47,229	49,000
Magnesia	= 3,992	2,215
Schwefelsäure	= 4,237	2,109
Mangan, Alkalien }	nicht bestimmt	nicht bestimmt
	99,481	99,129

Es können sich in diesen beiden Cementen bei der hydraulischen Erhärtung die Eingangs gesetzten höchsten oder kalkreichsten Verbindungen gar nicht bilden; setzt man die Bildung von $2\,R_2O_3, 3\,CaO$ voraus, so bleibt im bayerischen Cement für die Sättigung der Kieselsäure 1,5 Aeq. Kalk, also die Verbindung $2\,SiO_2, 3\,CaO$, und im bosnischen Cement 1,35 Aeq. Kalk, also die Verbindung $3\,SiO_2, 4\,CaO$. Dies erklärt, weshalb diese Romancemente so gut der Einwirkung des Meerwassers wider-

stehen. — In einer zweiten Versuchsreihe wurde derselbe Stettiner Portlandcement (A), derselbe nach dem Trockenverfahren fabricirte Portlandcement mit 9 Proc. Thonerde (B), derselbe Kalk von Teil (C) und derselbe bayerische Romancement (D) verwendet, welche zu der ersten Versuchsreihe gedient hatten. Die Analyse dieser Cemente zeigte folgende Zusammensetzung im frisch geglühten Zustande:

		A	B	C	D
Kieselsäure	=	21,712	21,331	23,88	23,881
Thonerde	=	5,805	8,918	2,57	9,709
Eisenoxyd	=	2,949	2,695	0,88	4,052
Kalk	=	64,851	63,776	69,15	44,263
Magnesia	=	1,030	0,805	1,60	3,992
Kali	=	0,748	0,777	0,14	—
Natron	=	0,160	0,101	0,07	—
Schwefelsaurer Kalk	=	2,468	1,631	1,09	7,203
Rest	=	0,357	0,123	—	6,381
		100,080	100,157	99,38	99,481

Die Mörtel wurden aus 1 Th. Bindemittel und 5 Th. Berliner Normalsand normengemäss zu Zugprobekörpern verarbeitet. Als Meerwasser wurde künstliches verwendet. Die Probekörper erhärteten die ersten 24 Stunden an der Luft im bedeckten, mit Feuchtigkeit gesättigten Raume. Diejenigen, welche den Index M haben, wurden in Meerwasser, hochkantig aufgestellt, gelagert; diejenigen, welche den Index S haben, wurden in Süsswasser gelagert. Diejenigen, welche den Index Ma führen, wurden 8 Wochen vor der Versenkung in Meerwasser an der Luft, unter täglichem Anspritzen, aufbewahrt, um Kohlensäure aufzunehmen. Die Probekörper aus Kalk von Teil erhärteten zunächst 28 Tage im bedeckten, feuchten Raume an der Luft; alsdann 8 Wochen an der Luft, unter täglichem Anspritzen, behufs Kohlensäureaufnahme. Die Prüfungstermine rechnen von 1 Tag vor dem Eintauchen, also bei den Probekörpern, welche mit Ma bezeichnet sind, fand das Eintauchen in Meerwasser erst nach 8 Wochen statt, bei CS erst nach 4 Wochen und bei CMa erst nach 12 Wochen. Die Proben sind zur Zeit 20 Monate in Behandlung. Die Zahlen in der nun folgenden tabellarischen Zusammenstellung der Prüfungsergebnisse bedeuten k/qc und sind das Mittel aus je 10 Einzelversuchen.

Alter vom Eintauchen	AS	AM	AMa	BS	BM	BMa	CS	CM	CMa	DS	DM	DMa
7 Tage .	7,23	6,00	15,93	10,50	7,86	17,05	3,81	4,96	7,75	2,86	6,27	13,12
28 „ .	10,09	7,54	15,25	12,68	6,91	17,75	5,17	6,50	6,97	5,11	9,22	13,50
90 „ .	11,60	10,40	15,28	15,00	9,10	15,89	8,38	10,86	9,89	9,68	11,43	14,66
1 Jahr .	16,00	16,00	6,5 bis 18,00	16,70	11,20	2 bis 15,00	13,25	15,20	12,50	14,43	14,12	15,44

Der Cement A wurde nun mit Trass gemischt; dabei war — wie auch für die Mischungen der ersten Versuchsreihe — folgende Betrachtung maassgebend: 100 Trass enthalten:

10 bis 12 Th. Wasser und Glühverlust,
20 „ 30 „ hydraulische Kieselsäure und Thonerde,
60 „ 65 „ als Sand wirkende Mineralien.

Der verwendete Trass liess auf dem Siebe mit 2500 Maschen auf 1 qc 41 Proc. Rückstand und hatte folgende Zusammensetzung im lufttrockenen Zustande:

Hygroskopisches Wasser	= 4,141
Chem. gebund. Wasser	= 6,899
Verlust bei 900°	= 0,202
Kieselsäure	= 53,583
Thonerde	= 19,008
Manganoxyd	= 0,115
Eisenoxyd	= 4,193
Kalk	= 1,736
Magnesia	= 1,652
Kali	= 4,147
Natron	= 4,242
Titansäure	= } nicht best.
Chlor	= } nicht best.
Phosphorsäure	= } nicht best.
Schwefelsäure	= 1,107
	100,025

Mit 10proc. Aetznatronlauge gab dieser Trass
a) 10 Stunden auf dem Wasserbade digerirt:
hydraul. Kieselsäure = 16,543 Proc.,
hydraul. Thonerde = 4,810 Proc.;
b) 24 Stunden auf dem Wasserbade digerirt:
hydraul. Kieselsäure = 16,708 Proc.,
hydraul. Thonerde = 6,043 Proc.

Es wurden folgende 2 Mörtelmischungen hergestellt:

E.	1 Th. Cement A, 1 „ Trass	1,25 Bindemittel	also etwas fetter als 1:4.
	4 „ Normalsand	4,60 Sand	
F.	1 „ Cement A, 0,5 „ Trass	1,125 Bindemittel	also etwas magerer als 1:4.
	4,5 „ Normalsand	4,800 Sand	

Auch hier bedeutet S Süsswasser-, M Meerwasser-Lagerung. Die Zahlen bedeuten k/qc; je 10 Einzelversuche.

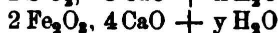
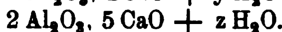
Alter	ES	EM	FS	FM
7 Tage	9,80	11,80	11,05	10,10
28 „	19,15	28,00	16,90	19,55
90 „	26,70	35,70	21,80	23,65
1 Jahr	30,95	39,50	27,55	24,59

Es war gezeigt worden, dass aus 100 Th. Portlandcement mit mittlerem Kalkgehalt um 25 Th. CaO, bez. 33 Th. CaH_2O_2 frei werden. Bei Zumischung von 100 Th. Trass, welcher beispielsweise 16,5 Th. verbindungsfähige Kieselsäure und 5,14 Th. verbindungsfähige Thonerde enthält, würde die Bildung von SiO_2CaO erfordern 15,4 Th. CaO und von $2\,Al_2O_3$, 3 CaO erfordern 4,2 Th. CaO, insgesammt also 19,6 CaO, es kann sich also noch ein kalkreicheres als das Singulosilicat bilden und es ist deshalb höchst wahrscheinlich rathsam, auf 100 Th. Portlandcement 125 und mehr Theile Trass zuzumischen, zumal auch schon Verbindungen von $2\,SiO_2$ auf 1 bis 2 CaO sehr stark erhärten und unbedingt noch stabiler sind als das Singulosilicat. Jedenfalls ist der Zusatz um

so höher zu bemessen, je kalkreicher der Cement ist; für hydraulische Kalke gilt ganz das Gleiche. — FM zeigt auch schon nach Jahresfrist, dass da noch eine nachtheilige Einwirkung des Seewassers sich geltend macht; denn bei dieser Mischung von 100 Cement und 50 Trass würden nur gegen 10 Th. des freiwerdenden Kalkes hinreichend festgebunden werden können und es wären noch 15 Th. Kalk so zu sagen reactionsfähig, und wenn selbst das Silicat $2 SiO_2, 3 CaO$ und das Aluminat $2 Al_2O_3, 5 CaO$ sich bildeten, würden noch 10 Th. Kalkerde für die Wechselwirkung mit den Sulfaten des Meerwassers frei geblieben sein. — Michaëlis schliesst aus diesen Versuchen, dass das Meerwasser in allen Mörteln, welche frei werdenden Kalk enthalten, einen der Festigkeitszunahme entgegengesetzten Einfluss ausübt; es ringen zwei Processe mit einander, der hydraulische Erhärtungsprocess und der Krystallisationsprocess, und in der Regel geht dieser letztere aus diesem Kampfe als Sieger hervor und verursacht die Zerstörung des durch den hydraulischen Process zuerst gewonnenen Zusammenhanges. Von den Probekörpern BM zeigte einer bereits nach 90 Tagen sichtbare Zeichen der Zerstörung; er war derartig zersetzt und aufgerissen, dass er beim Einspannen schon brach; auf dem Bruche zeigte sich einige Millimeter tief die Ablagerung von Magnesiahydrat. Bei der Prüfung nach 1 Jahr zeigte sich, mit Ausnahme eines, bei allen Probekörpern diese Ablagerung der Magnesia bis 5 mm tief vorgeschritten; dasselbe war bei BMa zu beobachten. Auffallend dabei ist, dass die der Kohlensäure-Aufnahme ausgesetzt gewesenen Probekörper geradezu noch rascher zerstört wurden, wobei die gekohlensäuerte Schale abgehoben und aufgerollt wurde, wie dies AMa gegenüber AM und CMa gegenüber CM nach 1 Jahr aufweist, nur DMa macht eine Ausnahme hiervon, sämmtliche Versuchskörper von D waren vollkommen gesund und zeigten auch nicht die geringste Ausscheidung von Magnesia auf der Bruchfläche. Die Zumischung von Trass (überhaupt von wirksamen Puzzolanen) zu den mit Kalk überladenen hydraulischen Bindemitteln, den Portlandcementen und hydraulischen Kalken, vermag die Festigkeit der aus diesen erzeugten Mörtel um das zwei- bis dreifache zu steigern und dieselben in Meerwasser beständig zu machen. Beste Puzzolanen enthalten eben so viel wirksame Hydraulefactoren als bester Portlandcement, es kann also nicht befremden, dass aus der Vereinigung dieser Stoffe ein hydraulischer Mörtel von mehrfacher Stärke hervorgeht, da der Portlandcement genug überschüssigen Kalk enthält, um die Puzzolanen vollkommen zur Geltung kommen zu lassen. Offenbar sind diejenigen Zuschläge, welche reich an hydraulischer Kieselsäure und arm an Thonerde sind, die vorzüglicheren und ist deshalb von dem Zusatze von Kaolin für Seebauten abzurathen. Da die gemischten Bindemittel beständigere, stärkere und auch ganz wohlfeilere Mörtel liefern, so sind diese gemischten Bindemittel im ausgedehntesten Maasse anzuwenden. Es wird ein vernunftgemässer Gebrauch von den eigentlichen Puzzolanen gemacht, unter welchen keine eine höhere Rangstufe einnimmt, als der echte Trass. Unter echtem Trass ist zu verstehen der

durch Mahlung feingepulverte hydraulische Tuffstein (Trassstein) ohne jede Beimischung von Tuffasche. Da derselbe hier mit dem starken und energisch erhärtenden Portlandcement vergesellschaftet wird, so sind auch die anderen, an sich mit weniger Anfangsenergie ausgestatteten Puzzolanen wohl verwendbar. Keine Mischung dürfte grössere Vortheile nach allen Seiten hin darbieten, als Trass oder dem Trass ähnliche Puzzolanen und Portlandcement, denn keine Mörtelmischung dürfte in Rücksicht auf Preis und Festigkeit, Anfangsenergie und Dauer gegen den zerstörenden Einfluss des Meerwassers diese Mischung übertreffen.

Der Verein deutscher Portlandcement-Fabrikanten kennzeichnet im Anschluss hieran (a. a. O. S. 180) die Parteistellung von Michaëlis. Zu der Theorie desselben wird folgendes bemerkt: Nach Michaëlis darf angenommen werden, dass sich bei der hydraulischen Erhärtung des Portlandcementes folgende Kalkverbindungen bilden:


$$2\,SiO_2,\ 3\,CaO + x\,H_2O$$

$$2\,Fe_2O_3,\ 4\,CaO + y\,H_2O$$

$$2\,Al_2O_3,\ 5\,CaO + z\,H_2O.$$

Er berechnet aus diesen Formeln und der Analyse des Portlandcementes, dass ein beträchtlicher Theil des im Portlandcement enthaltenen Kalkes beim Erhärten unverbunden bleibt und gibt an, dass dieser Antheil in Form von Kalkhydratkrystallen ausgeschieden wird. Der ausgeschiedene Kalk soll bei einer mittleren Zusammensetzung des Portlandcementes etwa 25 Proc. betragen und soll bei den aus Portlandcement erstellten Arbeiten nachtheilige Wirkungen äussern, namentlich aber im Seewasser in Folge chemischer Umsetzungen zu Zerstörungen Veranlassung geben. Michaëlis hat jedoch nirgends den Beweis erbracht, dass die obigen 3 Kalkverbindungen dargestellt worden seien, oder dass dieselben bei der hydraulischen Erhärtung des Portlandcementes wirklich entstehen. Ebensowenig ist von ihm bewiesen worden, dass sich beim Erhärten des Portlandcementes Verbindungen mit höherem Kalkgehalt, als den obigen Formeln entspricht, nicht bilden können. Mithin entbehrt auch die Annahme, dass 25 Proc. Kalk bei der Erhärtung des Portlandcementes ausgeschieden werden, der Begründung. Aber selbst zugegeben, dass beim Erhärten 25 Proc. Kalk frei werden, so würde dies noch nicht zu dem Schluss berechtigen, dass dieser Kalkantheil eine nachtheilige Wirkung hat, denn erfahrungsgemäss hat unter allen Bindemitteln gerade der Portlandcement, sachgemässe Verwendung vorausgesetzt, bei Luft-, Süsswasser- und Seewasser-Bauten die besten Erfolge aufzuweisen. Der hohe Kalkgehalt des Portlandcementes gehört zu seinem Wesen, denn erst in Folge desselben kann man den Cement bis zur Sinterung brennen und ihm dadurch jene grosse Dichte und die übrigen vorzüglichen Eigenschaften ertheilen, welche den Portlandcement vor allen anderen Bindemitteln auszeichnen. — Wenn Portlandcement im Meerwasser erhärtet, so wirken namentlich das Magnesiumchlorid und das Magnesiumsulfat (sowie geringere Mengen anderer Sulfate) auf das beim Erhärten entstehende Kalkhydrat ein. Das Magnesiumchlorid setzt sich um in Cal-

ciumchlorid und in Magnesiahydrat, welches als unlöslich im Mörtel sich ausscheidet, während das Calciumchlorid in Lösung geht. Somit geht ein Theil des Kalkhydrats, welcher unter gewöhnlichen Verhältnissen zur Verkittung des Mörtels und zur Vermehrung der Festigkeit beiträgt, im Meerwasser verloren. Das Magnesiumsulfat setzt sich mit dem Kalkhydrat des Portlandcementes in Calciumsulfat und sich ausscheidendes Magnesiahydrat um. Das Calciumsulfat als solches, namentlich aber eine Doppelverbindung, welche es mit der Thonerde des Cementes bildet, das Thonerdekalksulfat, würden, wenn sie in hinreichender Menge entstehen könnten, allerdings den Cementmörtel gefährden. (Beide Verbindungen, insbesondere das Thonerdekalksulfat, nehmen nämlich unter starker Volumvermehrung viel Wasser auf und können dadurch eine Zerstörung des Zusammenhangs bewirken.) Der fortdauernden Wirkung der Sulfate des Meerwassers wird aber alsbald durch das beim Erhärten des Portlandcementmörtels immer dichter werdende Gefüge ein energischer Widerstand entgegengesetzt. Hierdurch und durch die in den Poren des Mörtels sich ausscheidende Magnesia wird das Eindringen des Meerwassers immer mehr verhindert und seiner Wirkung ein Ziel gesetzt. Die Richtigkeit dieser Darlegung ist u. a. durch Versuche von R. Dyckerhoff (J. 1893, 722) bewiesen worden, nach welchen die Schwefelsäureaufnahme des Portlandcementmörtels beim Erhärten im Meerwasser mit der Zeit immer mehr abnimmt und fetter Cementmörtel weniger Schwefelsäure aufnimmt, also auch weniger angegriffen wird, als magerer Mörtel. Diese chemischen Vorgänge erklären zugleich, warum die Festigkeit des Portlandcementmörtels im Seewasser geringer ist, als im Süsswasser. — Nach Michaëlis soll Portlandcement im Seewasser überhaupt nicht von Dauer sein. Den besten Maassstab für die Beurtheilung eines Baumaterials liefern unstreitig die bei der Verwendung im Grossen gemachten Erfahrungen. Sieht man sich nun in der Praxis um, so beweisen zahlreiche Seebauten an den Nordsee- und Ostseeküsten, dass der Portlandcement sich seit langen Jahren auf das Beste bewährt hat. So z. B. sind die Seeforts vor Kopenhagen, welche vor nahezu 40 Jahren erbaut wurden, heute noch durchaus wohl erhalten. Gerade diese Seeforts sind aus Stettiner Cement von gleicher chemischer Zusammensetzung wie der Cement A hergestellt worden und dieser ist von Michaëlis mit zu seinen Versuchen verwendet worden, aus welchen er den Schluss zieht, dass Portlandcement im Seewasser nicht haltbar sei. — Der Verein verweist ferner auf eine Veröffentlichung der vom französischen Ministerium der öffentlichen Arbeiten ernannten Commission der Kalke, Cemente und Mörtel vom Jahre 1889. Diese Commission hat mit hydraulischen Kalken, Romancementen und Portlandcementen an Blöcken, sowohl aus Mauerwerk als aus Beton, welche im Meere lagen, über 10 Jahre sich erstreckende Beobachtungen gemacht und hierbei gefunden, dass keiner der untersuchten hydraulischen Kalke dem Meerwasser länger als 4 bis 5 Jahre widerstanden hat. Auch der Kalk von Teil widerstand nicht viel länger, wenigstens dann nicht, wenn er sich in bewegtem Meerwasser befand.

Ebenso zeigten sich die Blöcke aus Romancement nach 8 bis 10 Jahren angegriffen und nur vom Portlandcement wurde festgestellt, dass die daraus hergestellten Blöcke auch nach 10 Jahren sich unversehrt erhalten hatten. — Andererseits soll nicht in Abrede gestellt werden, dass man bei der Verwendung von Portlandcement zu Seewasser-Bauten auch Misserfolge gehabt hat. Es lässt sich jedoch der Nachweis führen, dass man in den einzelnen Fällen entweder zu magere, also poröse und nicht genügend widerstandsfähige Mörtel genommen hat, oder dass Constructionsfehler bei den betreffenden Bauten gemacht worden sind. Für solche Missgriffe und daraus entstandene Schäden an den Bauwerken kann aber der Portlandcement als solcher nicht verantwortlich gemacht werden. — Der Verein Deutscher Portlandcement-Fabrikanten ist schon seit längerer Zeit bestrebt, das Verhalten der verschiedenen hydraulischen Bindemittel im Seewasser zu beobachten und die Ansichten hierüber zu klären. Auf seinen Antrag und in Rücksicht darauf, dass nur Versuche im Meere selbst maassgebend sind, hat der Minister der öffentlichen Arbeiten in Preussen die königliche Baubehörde der Insel Sylt beauftragt, entsprechende Versuche auszuführen und hat, wie auch der Verein, Geldmittel zu den Versuchen bewilligt. Es ist dann von einer vom Verein gewählten Commission in Gemeinschaft mit dem auf Sylt stationirten Regierungsbaumeister der Arbeitsplan zu den Versuchen festgestellt worden. Als leitende Gesichtspunkte gelten hierbei, dass wegen ihrer grösseren Festigkeit und Undurchdringlichkeit in erster Linie fette Mörtel auf Zug- und Druckfestigkeit zu prüfen seien. Auf letztere Festigkeit wird besonderer Werth gelegt, weil durch dieselbe die Widerstandsfähigkeit der verschiedenen Mörtelarten gegen mechanische Angriffe am besten zum Ausdruck gelangt. Die Versuche sind zur Zeit noch nicht abgeschlossen. Was indess den Portlandcement betrifft, so ergeben die Versuche, dass sämmtliche Probekörper aus diesem Material im Meerwasser bis jetzt unversehrt geblieben sind und dauernd an Festigkeit zugenommen haben, wenn auch die Festigkeit etwas geringer ausfällt als im Süsswasser, während Mörtel aus Portlandcement und Kalk, und namentlich die Mörtel aus Trass und Kalk vom Seewasser angegriffen werden. — Michaëlis empfiehlt nun, für Seewasserbauten dem Portlandcement Trass zuzusetzen, um ihn dadurch gegen die chemische Wirkung des Seewassers widerstandsfähiger zu machen, ausgehend von dem Gedanken, dass der beim Erhärten frei werdende Kalk des Cementes sich mit der Kieselsäure und Thonerde des Trasses verbindet, wodurch ein chemisch weniger angreifbarer Körper entsteht. Er hat Versuche ausgeführt und bei denselben durch Zusatz von Trass zum Cementmörtel, insbesondere beim Erhärten der Proben im Seewasser, eine beträchtliche Steigerung der Festigkeit erhalten. Es ist aber darauf aufmerksam zu machen, dass man wohl unterscheiden muss, ob der Portlandcement mit einem Zusatzstoff vermischt ist (so dass also ein Theil des Cementes durch einen anderen Stoff ersetzt wird), oder ob dem Mörtel aus Portlandcement und Sand noch ein weiterer Zuschlag gegeben wird. Wird Cement durch

fremde Stoffe ersetzt, so wird die Mörtelfestigkeit vermindert. Werden dagegen feinpulverige Stoffe, z. B. Kalkhydrat, Sandmehl u. s. w., dem Cementmörtel innerhalb gewisser Grenzen zugeschlagen, so bewirken dieselben bei mageren Mörteln durch Ausfüllung der Hohlräume eine Festigkeitssteigerung. Man hat es also hier nicht mehr mit einer Verbesserung des Cementes, sondern mit einer Verbesserung des Mörtels zu thun. Trass wirkt, namentlich beim Erhärten im Wasser, günstiger wie andere Stoffe, weil bei diesem neben der Hohlraumerfüllung noch eine weitere Verdichtung des Mörtels durch die Verbindung des Trasses mit dem sich ausscheidenden Kalkhydrat des Cementes stattfindet. Bei fetten Mörteln, welche nur wenig Hohlräume enthalten, wird dagegen durch die gleichen Zuschläge keine Verbesserung erzielt. Auch Trasszuschlag wirkt bei fetten Mörteln trotz seines Gehaltes an verbindungsfähiger Kieselsäure nicht verbessernd, weil diese Mörtel durch den grösseren Wasserbedarf des Trasses weniger dicht ausfallen und eine stärkere Verkittung der Mörtelbestandtheile durch den Trass nicht mehr bewirkt wird. — Um die Wirkung von Puzzolanen bei Erhärtung des Cementmörtels im Seewasser zu beobachten, wurden einige Versuchsreihen mit Trass, als der wirkungsfähigsten Puzzolane, eingeleitet, wobei den Cementmörteln Trass zugeschlagen wurde. Zu den Versuchen sind in erster Linie fette Mörtel gewählt worden, weil diese wegen ihrer hohen Festigkeit und Widerstandsfähigkeit gerade für Seebauten meist angewendet werden und weil sie in Folge ihrer grossen Dichte auch chemisch am wenigsten vom Seewasser angegriffen werden. Doch wurde zum Vergleich auch ein magerer Mörtel (1:4) geprüft. Zu den Versuchen wurde Nordseewasser benutzt, da Sulfatlösungen in ganz anderer Weise wirken, wie natürliches oder künstlich hergestelltes Meerwasser. Der zu den Versuchen benutzte Cement ergab bei der Normenprobe (1 Cement: 3 Sand nach 28 Tagen) eine Zugfestigkeit von 22,4 k und eine Druckfestigkeit von 238,8 k/qc. Der verwendete Trass stammte aus Plaidt, der Sand war Quarzsand, zwischen den Sieben von 60 und 900 Maschen auf 1 qc liegend [1]). Alle Mörtel hatten gleiche Consistenz. Nachstehende Tabelle (S. 762) zeigt die bis jetzt vorliegenden 28tägigen Festigkeitsergebnisse.

Aus der Tabelle geht hervor, dass die fetten Mörtel mit 1 und 2 Th. Sand durch Zuschlag von Trass auch im Seewasser keine Festigkeitssteigerung erfahren haben (Spalte 1 bis 5). Selbst der Mörtel aus 1 Th. Cement und 1 Th. Trass hat keine höhere Festigkeit, als der Mörtel aus 1 Cement und 1 Sand. Auffallend ist, dass bei dem Mörtel 1 Cement: 1 Trass : 2 Sand die Festigkeit im Süsswasser geringer ist, als im Seewasser, während bei allen anderen Mischungen der umgekehrte Fall vor-

1) Sand von dieser Korngrösse ist seiner Zeit von der internationalen Conferenz für Meerwasserversuche angenommen worden, weil derartiger Sand einen dichteren, für Seebauten geeigneteren Mörtel liefert, wie gröberer Sand und wird auch bei den Versuchen auf Sylt benutzt. Michaëlis hat dagegen zu seinen jetzigen Versuchen, in der Absicht, poröse Mörtel zu prüfen, Normalsand verwendet, der sehr viel Hohlräume enthält.

Erhärtungsart	1. 1 Th. Cement — 1 Th. Sand	2. 1 Th. Cement 1 Th. Trass —	3. 1 Th. Cement 1 Th. Trass 1 Th. Sand	4. 1 Th. Cement — 2 Th. Sand	5. 1 Th. Cement 1 Th. Trass 2 Th. Sand	6. 1 Th. Cement — 4 Th. Sand	7. 1 Th. Cement 1 Th. Trass 4 Th. Sand	8. 1½ Th. Cement — 4 Th. Sand
	Zugfestigkeit nach 28 Tagen.							
Im Süsswasser .	29,9	29,3	28,5	23,5	19,3	11,5	15,8	16,2
Im Nordseewasser	29,3	28,1	27,7	22,4	21,6	10,6	15,2	14,8
	Druckfestigkeit nach 28 Tagen.							
Im Süsswasser .	311,8	287,8	287,8	258,0	215,5	137,3	124,8	172,8

liegt. — Der magere Mörtel 1 Cement : 4 Sand wird dagegen durch Zuschlag von 1 Th. Trass im Süss- und Seewasser in annähernd gleicher Weise verbessert (Spalte 6 und 7). Es ist aber zu erwähnen, dass auch ein Zusatz von 1 Th. Sandmehl zu dem Mörtel 1:4 eine Steigerung der Zugfestigkeit um 3 k in Süss- und Seewasser bewirkt, ein Beweis, dass ein grosser Theil der Trasswirkung auf physikalische Ursachen (bessere Hohlraumerfüllung) zurückzuführen ist. — Die Zugfestigkeit des Mörtels 1 Cement: 1 Trass: 4 Sand nach 28 Tagen ist jedoch im Seewasser nicht höher als im Süsswasser, während Michaëlis bei dem gleichen Mörtel nach 28 Tagen im Seewasser eine um 9 k höhere Zugfestigkeit findet, als im Süsswasser. Es besteht also ein bemerkenswerther Widerspruch in den beiderseitigen Prüfungsergebnissen. — Es wurde noch eine zweite Cementmarke geprüft und bei dem Mörtel 1 Cement : 4 Sand mit und ohne Trasszusatz die gleichen Ergebnisse erhalten. Dagegen ist bei diesem Cement der Mörtel 1 Cement: 2 Sand durch Trasszusatz im Seewasser verbessert worden. — Beachtenswerth ist noch in obiger Tabelle, dass die mit Trass versetzten Mörtel eine relativ geringe Druckfestigkeit haben und ferner, dass ein Zuschlag von ½ Th. Cement zu dem Mörtel 1 : 4 mindestens die gleiche Wirkung hat, wie 1 Th. Trass (vergl. Spalte 7 und 8).

Cementprüfungen. Abbindeverhältnisse, Festigkeit, Volumbeständigkeit verschiedener Cemente bringt C. Berger (M. Wien 1896, 57).

Geräthe und Verfahren für die Prüfung von Cement beschreibt ausführlich M. Gary (M. Berlin 1896, *155).

Cementkochprobe bespricht L. Erdmenger (Thonzg. 1896, 2, 360 u. 394).

Cementuntersuchungen, Bemerkungen von Delbrück (Z. angew. 1896, 149) und W. Fresenius (Z. angew. 1896, 450).

Zugfestigkeit des Cementes. Nach Versuchen von A. Föppl (Thonzg. 1896, 145) liefert die Prüfung des Cementes nach den Normen einen von dem wahren Werthe der Zugfestigkeit dieses Materials

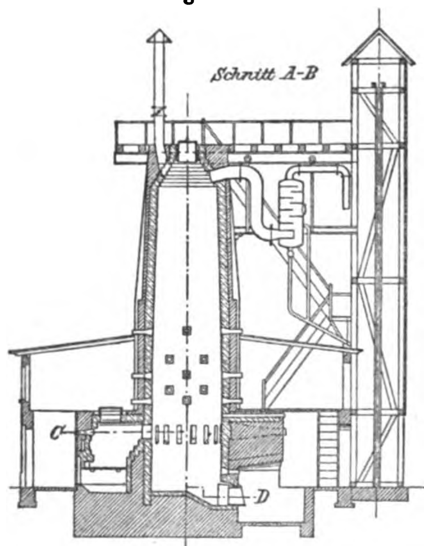
weit abweichenden, scheinbaren Werth. Die Zugkraft wird an den gekrümmten Seitenflächen auf den Probekörper übertragen. Dadurch werden zunächst und vorwiegend die in der Nähe des Randes liegenden Fasern gezogen; die mehr nach innen hin liegenden werden nur dadurch gespannt und an der Uebertragung der Zugkraft betheiligt, dass sie genöthigt werden, die elastische Streckung des ganzen Stückes bis zu einem gewissen Betrage mitzumachen. Die endgültige Vertheilung der Zugspannungen über den ganzen Bruchquerschnitt hängt daher ausschliesslich von den elastischen Formänderungen ab, die unter dem Einflusse des äusseren Zuges zu Stande kommen. Je weiter eine Faser nach innen hin liegt, je weiter sich also die Wirkung des äusseren Zuges übertragen muss, desto weniger wird die Faser an der Dehnung des Stückes theilnehmen. Bei vergleichenden Untersuchungen kommt dies wenig in Betracht. Sobald aber ein Ingenieur, der die Berechnung einer aus Cement hergestellten Construction auszuführen hat, den Werth der Zugfestigkeit des Cementes nöthig hat (z. B. bei der Berechnung von Betonbrücken, Futtermauern u. s. w.), darf man ihm nicht die scheinbare Zugfestigkeit angeben, da er sonst die Festigkeit des Materials unterschätzen würde, sondern die erheblich höhere wahre Zugfestigkeit, auf die es bei diesen Anwendungen allein ankommt. Die wirkliche Festigkeit ist mehr als doppelt so gross, wie die scheinbare.

Elasticität und Druckfestigkeit von Körpern aus Cement bespricht C. Bach (Z. Ingen. 1896, *1381).

Kalk, künstliche Steine.

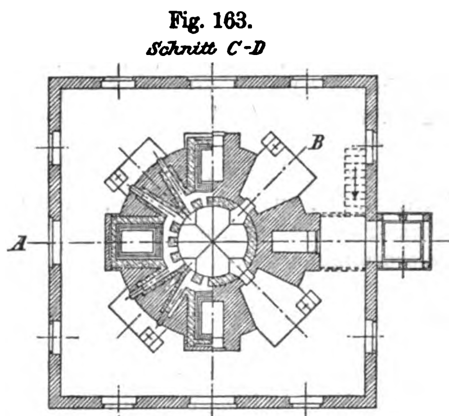
Neumann's Kalkofen bespricht A. Stein (Z. Böhmen 20, 411). Der mit feuerfesten Steinen ausgekleidete Füllraum gleicht einem Cylinder mit aufgesetztem Kegelstumpf, wodurch ein Spiessen oder Hängenbleiben des Kalkes bei normalem Betriebe vermieden wird. Ein Eisenmantel hindert das Eindringen falscher Luft durch Risse und Sprünge, gleichzeitig wird eine grössere Dauerhaftigkeit gesichert. Zwischen Mantel und Ofen befindet sich eine isolirende Schichte. Die Gase treten durch mehrere Kanäle gleichmässig vertheilt in den Schacht, während die erforderliche Luftmenge durch Oeffnungen und Rosetten der Kalkabzugthüren zuströmt, wodurch der Kalk gekühlt, die Luft vorgewärmt wird. (Vgl. Fig. 162 und 163.) Die zur Gasbildung erforderliche Luft gelangt, geregelt durch stellbare Schieber der Aschenfallthür, unter den Rost. Eine Eisenpfanne dient zur Aufnahme der Asche. Zur Beobachtung sind entsprechend gruppirte Schaulöcher angeordnet. Das entwickelte Gas durchzieht den Wascher. Neumann empfiehlt einen Gegenstromapparat, welcher die innige Mischung des Gases mit dem Wasser ermöglicht, schweflige Säure und Schwefelwasserstoff vollständig absorbirt. Der Ofen wird mit einem Deckel geschlossen, oder es wird ein Trichter angeordnet, dessen Boden ein mittels Krahn und Kette bewegter Eisenblechkegel bildet, so dass die Füllung binnen einigen Secunden erfolgen kann und das Ansaugen von Luft vermieden wird. Ein Wasseraufzug dient zum Heben des Materials. Beim Anheizen wird der Zug durch

Fig. 162.



einen Schlot mit Drosselklappe erzielt. Als Brennstoff wird in vorliegendem Falle Duxer Braunkohle, Mittel I., verwendet, der Kalkstein stammt aus dem Berauner Becken. Kohle und gebrannter Kalk jeder Charge werden gewogen. — Zum Inbetriebsetzen wird auf der Ofensohle ein 1 bis $1^1/_2$ m hoher Holzstoss errichtet, auf welchen wechselnde Lagen von Kalkstein und Brennstoff kommen. Befindet sich der Ofen in mässiger Rothglut, so werden die Generatoren angeheizt. Letztere sind $^2/_3$ bis $^3/_4$ gefüllt. Nach einiger Zeit werden die gebildeten Gase beobachtet. Seitliche Schaulöcher ermöglichen die Beobachtung. Innerhalb der ersten 8 Tage sich zeigende Risse sind mit Lehm sorgfältig zu schliessen. Die Gasproduction wird durch Verringerung der Schütthöhe gesteigert, letztere kann von 15 m bis 40 cm wechseln. Jedenfalls ist eine möglichst hohe Schichte vorzuziehen, indem eine zwar langsamere, jedoch gleichmässige Gasproduction erreicht wird. Eine stärkere Glut wird durch Steigerung der Luftzufuhr unter den Rost erreicht. Der Kalk wird in vierstündigen Zwischenräumen abgezogen, eine Stunde später erfolgt das Beschicken der Generatoren. Die Gase entzünden sich nach einigen Secunden, ohne den Arbeiter zu gefährden. Im Generator darf kein Ueberdruck herrschen, der Druck muss dem Luftdruck gleichen. Eine der Kohlenbewegung entsprechende Oscillation der Flamme aus dem Schauloch zeigt das Gleichgewicht. Bei herausragender Flamme muss der Generatorluftzutritt gedrosselt werden. Innerhalb 12 Stunden werden sämmtliche mit Querrippen versehene Roststäbe behufs Entfernung der Asche einmal gedreht, nach 72 Stunden wird die Schlacke durch Einschaltung eines Hilfsrostes beseitigt, indem die Originalroststäbe einzeln herausgenommen werden. — Für die regelmässigen Gasuntersuchungen empfiehlt Stein den Fischer'schen Apparat [1]).

Fig. 163.



Herstellung von Platten aus Cement oder Gyps nach R. W. Hitchins (D. R. P. Nr. 88040). — Bemusterte Cementsteine nach J. Rönitz (D. R. P. Nr. 88146), — O. Kauffmann (D. R. P. Nr. 89093).

Künstliche Steinmasse. Nach G. de Bruyn (D. R. P. Nr. 88549) wird ein Gyps und Kalk enthaltendes Gemenge vor dem

1) Vgl. Ferd. Fischer: Taschenbuch für Feuerungstechniker, dritte umgearbeitete Auflage. (Stuttgart, J. G. Cotta. 1897.)

Abbinden mit schwefliger Säure bezw. Sulfit versetzt, so dass sämmtlicher freier Kalk sich in Calciumsulfit umsetzt, zu dem Zwecke, den Kalk unter Zwischenbildung von Sulfit in Calciumsulfat zu verwandeln. Die Umwandlung wird durch Behandlung der Masse mit heissem Wasser unterstützt.

Zur Herstellung eines marmorartigen Kunststeins werden nach J. Gran (D. R. P. Nr. 84998) 100 Th. Gyps, 180 Th. Kieselsäure (Quarz), 70 Th. Feldspath, 25 Th. Borsäure mit Wasser innig verrührt, darauf vorgetrocknet und bei heller Rothglut vorsichtig gebrannt.

Herstellung von Kunststeinen aus Magnesiacement. Nach L. Preussner (D. R. P. Nr. 88859) enthalten Steine aus Magnesiacement oft grosse Mengen von gebranntem Kalk, der sich mit Chlormagnesium bezw. Salzsäure zu Chlorcalcium umsetzt, welches Wasser anzieht und dadurch die Gegenstände verändert. Durch einen Zusatz von saurem einbasisch phosphorsaurem Kalk zu Magnesiacement werden beständige Producte von grosser Härte erhalten.

Härten von Freskogemälden. Nach O. Matthiesen (D. R. P. Nr. 89812) wird, nachdem das Gemälde auf den nassen Mörtel gemalt worden ist, Kohlensäure auf die Bildfläche geleitet, wodurch die Farben im gebildeten neutralen kohlensauren Kalk eingeschlossen und darin unverändert bewahrt werden. Man hat nur dafür Sorge zu tragen, dass so viel Kohlensäure zugeführt wird, dass die in kohlensauren Kalk verwandelte Schicht genügend stark wird.

VII. Gruppe.

Nahrungs- und Genussmittel.

Mehl und Brot.

Teigpresse von G. Lewis (D. R. P. Nr. 86 357) und J. F. Beeck (D. R. P. Nr. 84 313).

Teigknetmaschinen von E. G. Rosemann (D. R. P. Nr. 86 381), — P. Pfleiderer (D. R. P. Nr. 86 239), — Laffont (D. R. P. Nr. 89 079).

Teigform- und Teigtheilmaschinen von G. Lewis (D. R. P. Nr. 84 427), — P. H. van Houten (D. R. P. Nr. 86 752), — C. Evertz (D. R. P. Nr. 88 184), — L. Hertel (D. R. P. Nr. 89 078).

Backofen. Nach G. Huber (D. R. P. Nr. 86 644) besteht der Backherd aus einzelnen, in Schlangenwindungen wagerecht durch den Backraum gleitenden Platten. Die Bewegung erfolgt durch eine Kette oder ein Band ohne Ende.

Herdplatte von D. Grove (D. R. P. Nr. 88 512). — Kohlenkasten an Backöfen von J. Crahay (D. R. P. Nr. 84 596). — Backofen von H. Hueg (D. R. P. Nr. 87 543) ist mit einer Gährkammer verbunden. — Beschickungsvorrichtung für Backöfen von Bellescize (D. R. P. Nr. 86 285).

Der Nährbodenträger für die Züchtung von Kryptogamen, welche in den Gährungsgewerben benutzt werden können, wird nach Chicago Crescent Comp. (D. R. P. Nr. 87 397) hergestellt unter Verwendung körniger Stoffe anorganischer Natur, z. B. von Sand. Dieser Nährbodenträger wird mit dem Nährboden (Weizenmehl oder dergl.) gleichmässig überzogen, indem man denselben, nachdem er angefeuchtet wurde, mit dem rohen Nährboden vermischt und hierauf dämpft. Es entsteht dabei ein sich leicht feucht anfühlendes Pulver. Der Nährbodenträger bietet den Vortheil, dass er immer wieder gewonnen und zur Herstellung eines Nährbodens für Pilzaussaat wiederholt benutzt werden kann.

Zur Herstellung von Teig aus Korn werden nach Pfropfe & Cp. (D. R. P. Nr. 87 572) dem nach Patent 74 423 hergestellten Teig

aus Korn Gährungs- oder Lockerungsmittel, Salz oder ähnliche Zuthaten hinzugesetzt, indem diese Stoffe zusammen mit dem Korn zerkleinert werden.

Zur mikroskopischen Untersuchung von Mehlproben wird nach Lange (Z. Mikroskop. 1896, 369) die Probe in einem Hartglaskölbchen mit 20 cc concentrirter Schwefelsäure und 1 Theelöffel voll wasserfreiem Kupfervitriol gekocht, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Dann wird in einem Spitzglase mit 250 cc Wasser verdünnt. In dem Absatz finden sich alle verkieselten Zellen und Haare, die nun mittels einer Pipette herausgeholt und mikroskopisch untersucht werden können.

Zum Nachweis von Eigelb in Backwaaren verwendet E. Spaeth (Fortschungsb. 1896, 49) die Jodzahl des Fettes aus Eigelb und Weizenmehl.

Brotuntersuchung. Nach Balland (C. r. 121, 786) haben Rinde und Krume von Brot denselben Gehalt an Stickstoffverbindungen und Aschebestandtheilen.

Stärke.

Nachreibe für Kartoffelstärkefabriken von R. Wenke (D. R. P. Nr. 85 331).

Reinigung von Rohstärke. Nach O. N. Witt und Siemens & Halske (D. R. P. Nr. 88 447) sind aus Reinstärke nicht nur die Farbstoffe und Extractivstoffe beseitigt, so dass die Stärkekörner die ihnen von Natur zukommende schneeweisse Farbe zeigen, sondern es sind auch die Cellulosemembranen in solcher Weise aufgeschlossen, dass sie nur noch eben genügen, der Stärke ihre organisirte Form zu wahren, dass sie aber jeder chemischen Weiterbehandlung sofort nachgeben, in Lösung gehen und die reine Stärkesubstanz freigeben, welche so jeder chemischen Weiterverarbeitung leicht zugänglich wird. Eine solche Stärke verzuckert sich z. B. durch Mineralsäuren sehr leicht und ohne jede Spur eines üblen Geruches, sie geht in die verschiedenen Abarten der Dextrine über, ohne sich dabei merklich zu bräunen, kurz, sie ist viel werthvoller geworden als die Rohstärke, aus der sie bereitet wurde. Man erreicht dieses dadurch, dass man die Cellulosemembranen der Stärkekörnchen in Oxycellulose überführt, welche bekanntlich gegen chemische Einflüsse weit weniger widerstandsfähig ist als die Cellulose selbst. Chemisch lässt sich die Reinstärke leicht und rasch dadurch kennzeichnen, dass sie in verdünnter Kalilauge augenblicklich zu einer klaren, filtrirbaren Lösung löslich ist, während alle bekannten Rohstärken, mit diesem Reagens übergossen, nur zu einer steifen Gallerte anquellen. Die in der Reinstärke enthaltene Oxycellulose ist eben in Alkalien löslich, während die Cellulose der Rohstärken durch Alkali nur mercerisirt wird und daher die in der Lauge gelöste Stärkesubstanz in ähnlicher Weise umhüllt und festhält, wie es oben für die Kleisterbildung durch Hitze gezeigt wurde. Aus der

nach diesem Verfahren erhaltenen Reinstärke lässt sich durch Lösen in Alkali, Filtriren und Neutralisiren die chemisch reine Stärkesubstanz gewinnen, wofür bis jetzt kein Verfahren bekannt war. — Man erhält diese Reinstärke dann, wenn man Rohstärke der gleichzeitigen Einwirkung von Oxydationsmitteln und Chlor im Entstehungszustande aussetzt, natürlich unter Einhaltung solcher Bedingungen, dass dabei die ziemlich widerstandsfähige Stärkesubstanz selbst nicht angegriffen wird. Durch die Oxydationsmittel werden die Farb- und Extractivstoffe zerstört, durch das nascirende Chlor aber wird die Umwandlung von Cellulose in Oxycellulose herbeigeführt. Dieser Erfolg kann durch moleculares Chlor, also durch Chlorgas oder Chlorwasser in solcher Verdünnung, dass dabei die Stärkesubstanz selbst unverändert bleibt, nicht erreicht werden, dagegen vollzieht er sich glatt durch Chlor im Entstehungszustande. — Das dargelegte Prinzip lässt sich auf verschiedene Weise praktisch verwirklichen. Es ist z. B. anzunehmen, dass es in gewissem Grade in dem Verfahren des Pat. 70 012 der Firma Siemens & Halske zur Geltung gelangt, obwohl dieses nur das Bleichen der Stärke im Auge hat, nicht aber die hier erstrebte Aufschliessung der Stärkecellulose. — Man versetzt die mit reinem Wasser zu einer Milch angerührte Rohstärke so lange mit einer Auflösung von Kaliumpermanganat, als diese noch entfärbt wird. Da die Stärkesubstanz selbst von verdünntem Permanganat in der Kälte nicht angegriffen wird, so richtet sich der Verbrauch an diesem Reagens genau nach der Menge der vorhandenen Verunreinigungen, welche dabei vollständig zerstört werden. Das dabei entstehende Mangansuperoxyd schlägt sich in feinster Vertheilung in der Stärke nieder und färbt dieselbe braun. Würde es sich blos um die vollkommene Bleichung der Stärke handeln, so brauchte man jetzt nur noch die abfiltrirte und ausgewaschene braun gefärbte Stärke mit Schwefligsäure zu behandeln, wobei das Superoxyd augenblicklich in Lösung geht und die Stärke blendend weiss zurücklässt. Um aber auch noch die Aufschliessung der Cellulose zu erreichen, trägt man die braune Stärke in sehr verdünnte Salzsäure ein und hält die gewonnene chokoladefarbige Milch in stetiger Bewegung. Es vollzieht sich nun langsam die Aufschliessung der Cellulose durch das nascirende Chlor, und dieser Process beendigt sich oft, noch ehe alles Mangansuperoxyd verbraucht ist. Durch Entnahme von Proben, Waschen derselben mit Schwefligsäure, und Prüfung auf Alkohollöslichkeit überzeugt man sich von dem Fortgang des Processes. Sobald volle Alkalilöslichkeit erzielt ist, wird die Stärke abfiltrirt und durch Uebergiessen mit wässeriger Schwefligsäure oder verdünnten Bisulfitlösungen von überschüssigem Mangansuperoxyd und gebildetem molecularen Chlor befreit, dann gründlich ausgewaschen und getrocknet.

Reinigung von Kartoffelstärke mit Chlor kann nach C. Hellfrisch (Oesterr. P. vom 20. Nov. 1895) auf zweierlei Weise erfolgen. Der eine Weg besteht darin, dass der von den Reiben kommende, mit Wasser verdünnte Kartoffelbrei ununterbrochen in mit Rührwerk versehene Vorwärmer gebracht, auf mittlere Temperaturen bis gegen

45° erwärmt, hier mit Chlor, Chlorwasser oder Chlorkalkwasser kurze Zeit behandelt und dann in die üblichen Auswaschsiebe gebracht wird. Es wird dadurch neben der Desodorisirung des Kartoffelöls der Stärke gleichzeitig auch das wasserlösliche Eiweiss des Kartoffelbreies (Reibebreies), das sonst in die Waschwässer (Fruchtwasser) gehen würde, in der Pülpe auf den Sieben zurückgehalten und werden auf diese Weise die Stärkeabwässer gleichzeitig von später sich zersetzenden Eiweisskörpern gereinigt. Beim zweiten Weg wird in der Weise verfahren, dass man rohe Kartoffelstärke (Grünstärke) in Milchform in geeigneten, mit Rührwerken versehenen Gefässen auf sonst in der Technik der Kartoffelstärkefabrikation nicht übliche mittlere Temperaturen, die vortheilhaft bis 45° steigen dürfen, erwärmt und dann Chlor, Chlorwasser oder Chlorkalkwasser hinzusetzt, wodurch eine sehr rasche und anhaltende Veränderung der Stärke schon nach kurzer Einwirkung in der Richtung vor sich geht, dass herausgenommene Proben beim Kochen mit Schwefelsäure oder einer anderen Säure keinen ätherisch widerlichen, dextrinartigen Geruch mehr zeigen. Wird beim letzten Verfahren eine Ueberführung der Stärke in Zucker nicht beabsichtigt, so lässt man die Stärke im Rührbottich absetzen, wäscht sie mit Wasser aus, trocknet sie in der üblichen Weise und erhält dann eine Handelswaare, die bei Weiterverarbeitung auf Derivate geruchlose Producte liefert. In dem Falle, wo die Stärke als geruchloses Ausgangsmaterial bei der Herstellung von Stärkezucker dienen soll, wird die derartig bis zur Geruchlosigkeit vorbehandelte Stärkemilch in der üblichen Form mit fixen Säuren versetzt und auf Dünnsaft verkocht. Bei dem vorliegenden Verfahren handelt es sich nicht um eine beschleunigte Wirkung des Chlors im Sinne einer Bleichwirkung, sondern es sollen für das Chlor durch die Anwendung von höheren Temperaturen Bedingungen geschaffen werden, bei welchen es, abgesehen von der gleichzeitig coagulirenden Wirkung im 1. Verfahren, im Stande ist, abbauend oder substituirend auf das in der Kartoffelstärke enthaltene ätherische Oel einzuwirken, also Wirkungen äussert, die ihm bei der Anwendung der im Kartoffelstärkebetrieb ökonomisch zulässigen Mengen in der Kälte nicht zukommen. Es scheint, dass das Chlor der erwärmten Stärkemilch Cellulose zum Theil aufschliesst, in das Stärkekorn eindringt und dann die ungesättigten Kohlenwasserstoffgruppen des darin enthaltenen ätherischen Oeles entweder zu leicht flüchtigen Verbindungen ohne Geruch chlorirt oder zu Verbindungen umwandelt, die bei höheren oder gewöhnlichen Temperaturen in dem Wasser der angewandten Stärkemilch löslich sind und durch Auswaschen entfernt werden.

Schwefligsäure in Stärkefabriken. Nach Saare (Z. Spirit. 1896, Ergänzh.) wirkt Schwefligsäure bei Verwendung guter Kartoffeln wenig auf die Farbe, sondern nur auf besseres Absetzen.

Neuerungen in der Stärkefabrikation bespricht J. Hundhausen (Verh. Gewerbfl. 1896, Sonderabdr.). Er behält die alten Schlämmrinnen bei, auf denen die kernigen, voll organisirten Stärkekörnchen sich absetzen, während die schlammigen, unausgebildeten

Theilchen fortgeschwemmt werden. Aber da diese Decantation bekanntermaassen ungenügend ist, so verbindet er sie mit der Filtration und erhält dadurch eine Reihe neuer Wirkungen. Er legt also über den festen Boden der Rinne in einigem Abstande einen Filterboden ein und saugt zwischen beiden die Luft fort, also die Masse darüber an. Dadurch wird einmal der Fluss der Brühen, auch bei grösster Rinnenbreite, ein ganz gleichmässig gehaltener, und sodann namentlich das Absetzen wesentlich verstärkt; gleich die ersten Versuche gaben eine Mehrausbeute von 14 Proc. gegen die ohne Filtration, aber sonst unter ganz gleichen Verhältnissen arbeitenden alten Rinnen. Gegen die Arbeit mit der Centrifuge hat er dabei den Vortheil geringeren Maschinenkraftbedarfs, sowie des Wegfalls der bei der Centrifuge so ausgiebig verlangten Handarbeit, und ausserdem kann er auf der Rinne genau qualitativ absondern, je nachdem er die Waare dem oberen, mittleren oder unteren Theil entnimmt, was bei der Centrifuge nur durch ein kaum ernstlich auszuführendes Ausscheiden nach den peripheren Schichten möglich wäre. Darüber hinaus aber ergibt sich die sonst nicht zu erreichende Möglichkeit, mit der Raffination sofort auch die Entwässerung zu verbinden; er kann jetzt ohne jede Transportirung aus den rein geschlämmten Massen das Wasser weiter absaugen, was in wenigen Minuten geschehen ist, da die vorangegangene Saugung schon in diesem Sinne mitwirkte. Dann kann die Masse sofort zum Trocknen gebracht werden. Natürlich ist Voraussetzung, dass die Brühen vorher vollständig durchgereinigt sein müssen, was ja leicht geschehen kann. Wo man aber eine nochmalige Reinigung vorzieht, da ist auch diese einfach bewerkstelligt. Denn die Masse kann jetzt auch maschinell ausgehoben werden. Ueber den Filterboden legt man ein Tuch oder Tuchstreifen in der ganzen Länge der Rinne; an einem Ende gehen dieselben über eine Walze, welche über den Rand der Rinne herüberragt; dahinter ist eine Transportrinne angebracht, mit der Walze in eine Wagenconstruction zusammengefasst. Zieht man nun von einer Transmissionswelle aus diesen Wagen vorwärts, so wird die auf dem Tuch liegende Masse mit diesem gehoben bis zur Höhe der Walze, an deren Abrundung oben sie auseinanderbricht und in die Transportrinne fällt, damit der einfachen mechanischen Weiterbeförderung überliefert. — Man hat ja maschinelle Trocknungen schon seit etwa 25 Jahren; aber dass sie in dieser Zeit nur in bescheidenem Maasse Eingang gefunden haben, deutet schon an, wie sie nur in beschränkter Weise dienlich sind. Hundhausen's Trockenmaschine ist eine Rotationsmaschine: um rotirende Heizcylinder sind aus Stoff Züge gespannt, welche eine gleichmässige Führung des Trockengutes in dünner Schicht über die erwärmten Flächen und eine concentrirte Luftführung über und durch dasselbe gestatten. Solcher Cylinder sind mehrere über einander gebaut, zu beiden Seiten befindet sich ein Heizröhrensystem, und das Ganze ist in einem isolirten Kasten montirt. Das Trockengut tritt oben ein, durchläuft durch seinen eigenen Vorschub einen Cylinder nach dem anderen und tritt unten marktfähig getrocknet aus, um maschinell zum Lagerboden zu

49*

wandern. — Ausser dem durch Sedimentation gewonnenen Haupthestandtheil der Fabrikation kommen noch in Betracht die Schlammstärke und die Eiweissstoffe des Korns. Gewöhnlich streicht man solche Massen auf Platten und stellt sie in den Trockenraum. Dabei ist viel Handarbeit, auch im Wiederentfernen von den Platten, viel Transport, mancherlei Nachtheile durch Verlust, Verschleiss, schädliche Luft u. s. w. Hundhausen biegt die Platten um zu Cylindermänteln; dadurch hat er auf kleinem Raum eine grosse Flächenentwickelung. Eine Anzahl dieser Cylinder lässt er, drehbar in den beiden Endzapfen, auf einem endlosen Kettenpaar in der Weise laufen, dass sie mit dessen linearer Fortbewegung zugleich eine Rotation um ihre Axe beschreiben. Das ganze System ist mit entsprechender Lüftungs- und Heizungsvorrichtung versehen. Streicht man nun Masse auf die Cylinder, so fliesst dieselbe bei deren Rotation zu einer dünnen Haut auseinander und diese dünne Haut, von der Trockenluft umspült, trocknet sehr rasch. Zugleich erleidet sie eine Schrumpfung und diese bewirkt auf der convexen Oberfläche eine loslösende Spannung, in Folge deren sie von selbst abspringt. Die Eiweissstoffe präparirt er zur menschlichen Ernährung in dem seit einigen Jahren schon im Handel bekannten Aleuronat, welches sich immer weitere Kreise dauernden Interesses erschliesst. Neuerdings ist es auch gelungen, es zu peptonisiren; auch hierfür ist eine neue hydrolytische Methode nothwendig geworden, da die bisher bekannten sich unanwendbar erwiesen. Das Aleuronatpepton ist klinisch erprobt.

Stärke aus Rosskastanien wird nach Thomas (Z. Spirit. 1896, 105) in Frankreich nirgends hergestellt. Versuche, Alkohol aus Kastanien zu gewinnen, sind wegen des niedrigen Preises desselben ebenfalls aussichtslos.

Zur Herstellung aufgeschlossener Stärke wird nach J. Kantorowicz (D. R. P. Nr. 88468) Stärke in Aetzkali- oder Aetznatronlauge aufgelöst, die Lösung neutralisirt, die Stärke durch Zusatz von Magnesiumsulfat wieder ausgeschieden, gewaschen, getrocknet und gemahlen. Das Product soll durch Kochen mit Wasser löslich werden und eine dünnflüssige Lösung von grosser Klebkraft liefern.

Zur Bestimmung der Stärke in Getreidekörnern werden nach L. Lindet's Vortrag auf dem internationalen Congress für angewandte Chemie etwa 10 g der Probe gemahlen in ein kegelförmiges Fläschchen gebracht und mit einer Lösung, enthaltend 2 Proc. Pepsin und 1,5 Proc. Salzsäure, übergossen und 12 bis 24 Stunden bei 40 bis 50° stehen gelassen. Von Zeit zu Zeit ist es nöthig, den Flascheninhalt durchzuschütteln, um die Berührungsoberflächen zu erneuern. Der Flascheninhalt wird alsdann auf Beutelseide geworfen; die Seide wird in der Form eines Säckchens gefaltet, und der Beutel wird zu wiederholten Malen in einer mit Wasser gefüllten Schale durchgearbeitet, wobei das Wasser so lange erneuert wird, bis der Beutel keine Stärke mehr durchlässt. Die stärkehaltigen Wässer werden dann vereinigt und mit Formaldehyd oder Quecksilberchlorid versetzt, um die Thätigkeit von

Amylobakter zu verhüten; die Stärke wird alsdann auf einem gewogenen Filter gesammelt und gewogen.

Zur Bestimmung der Stärke in Getreidearten werden nach J. Effront (La Bière 1896, 145) 3 g des Mehles mit Aether entfettet, in einem Mörser mit 20 cc conc. Salzsäure gemischt, mit Wasser auf 100 cc aufgefüllt, von der Lösung 75 cc genau neutralisirt, auf die Hälfte eingedampft, wieder auf 75 cc verdünnt, polarisirt und der Gehalt auf Glucose berechnet. Von dem Rest der Lösung werden 5 cc mit Fehling'scher Lösung titrirt; das Ergebniss von der Gesammtglucose abgezogen, ergibt durch Umrechnung die Stärke.

Dextrin, Stärkezucker.

Herstellung von Stärkezucker. Nach Angabe der Export- und Lagerhausgesellschaft vorm. J. F. Nagel (D. R. P. Nr. 86 830) haben Versuche ergeben, dass durch lebhafte Bewegung der kochenden Flüssigkeit vermittels Pressluft von höherem Druck, als der Dampfdruck beträgt, eine energische Verzuckerung eintritt, und dass eine höhere Erhitzung die Inversion nicht beschleunigt, sondern eine schnelle Zersetzung des gebildeten Zuckers bewirkt. Der günstige Erfolg ist also lediglich der hohen Bewegungsenergie beizumessen. Um nun die bei Verwendung von hohem Dampfdruck eintretende Dunkelfärbung des Saftes zu vermeiden, wird bei dem neuen Verfahren eine Erhöhung der Temperatur bei der Erzeugung des hohen Druckes dadurch vermieden, dass man während der Kochoperation Pressluft von mehr als 3 Atm. Druck bis zu dem gewünschten Druck in den Zersetzer, unter gleichzeitiger Entlassung des Ueberdrucks durch ein Sicherheitsventil, einführt und hierdurch die kochende Flüssigkeit in fortwährende Bewegung versetzt.

Dextrinartige Abbauproducte der Stärke untersuchte K. Bülow (Pflüger Arch. 62, 131). Amylodextrin wurde gewonnen durch Einwirkung von Kalilauge, Diastase oder Schwefelsäure auf Stärke. Die so gewonnenen Dextrine lösten sich alle mit Trübung in Wasser, färbten sich mit Jod blau und reducirten selbst nach längerem Kochen alkalische Kupferlösung nicht. Die Barytverbindungen des durch Kalilauge und Diastase hergestellten reinen Amylodextrins hatten gleiche Zusammensetzung. Im Gegensatz zu dem Amylodextrin von Lintner und Düll löste sich aber das Präparat nur schwer in heissem Wasser. Erythrodextrin wurde durch Einwirkung von Diastase auf Stärke erhalten. Die in verschiedenen Versuchen gewonnenen Präparate bildeten schneeweisse Massen, welche sich leicht in Wasser lösten. Die meisten Präparate waren nicht ganz rein, da sie mit Jodlösung weinrothe Färbung mit einem Stich ins Blaue gaben; nur ein Präparat zeigte reine braunrothe Färbung. Die Fällungen mit Baryumhydrat mussten in alkoholischer Lösung vorgenommen werden, da der Niederschlag sonst zum Theil schmierig ausfiel. Die für die Barytverbindungen erhaltenen Werthe liegen ziemlich weit auseinander, doch scheint daraus hervorzu-

gehen, dass das Erythrodextrin ein kleineres Moleculargewicht hat als das Amylodextrin. Achroodextrin wurde aus Stärke und Diastase gewonnen. Die Präparate waren schneeweiss, lösten sich leicht in Wasser, reducirten alkalische Kupferlösung und wurden durch Baryt nicht in wässeriger, sondern nur in alkoholischer Lösung gefällt. Die Barytverbindung ergab trotz der Abweichung zwischen den einzelnen Präparaten, dass das Moleculargewicht noch kleiner ist als das des Erythrodextrins. Das Reductionsvermögen des reinen Achroodextrins, nach einer Methode Nasse's geprüft, erwies sich geringer, als Lintner und Düll angegeben haben. Um das Achroodextrin zu reinigen, empfiehlt sich die fractionirte Fällung mit Barythydrat in alkoholischer Lösung und die Dialyse. (Vgl. J. 1895, 795.)

Dextrinbildung. Nach F. Musset (Ph. Centrh. 1896, 588) wird Stärke als Jodzinkstärkelösung durch Zusatz von etwas Chloroform innerhalb 3 Monaten in Dextrin übergeführt.

Stärkezuckergewinnung im deutschen Zollgebiet vom 1. Aug. 1895 bis 31. Juli 1896.

Staaten und Verwaltungsbezirke	Zahl der im Betrieb gewesenen Stärkezucker-Fabriken	Menge des gewonnenen Stärkezuckers: Stärkezucker in fester Form hk	Darunter krystallisirter Stärkezucker, namentlich in Form von Broten, Platten u. dgl. hk	Stärkezucker-Syrup hk	Ausserdem Couleur hk
Prov. Brandenburg	10	49 655	—	115 031	15 324
„ Pommern	2	433	—	22 784	—
„ Posen	3	373	—	83 281	3 975
„ Schlesien	3	5 702	918	40 887	487
„ Sachsen und Hannover	1) 4	2 081	—	13 601	531
zusammen Preussen	22	58 244	918	275 584	20 317
Hessen und Braunschweig	2	6 585	—	1 330	—
Mecklenburg	2	—	—	9 350	—
Elsass-Lothringen	2	2 001	—	10 039	—
zusammen 1895/96 im Zollgebiet	28	66 830	918	296 303	20 317
dagegen 1894/95	2) 31	68 665	7 057	247 469	33 792

1) Von einer Fabrik in Sachsen, die im Laufe des Betriebsjahres ihren Betrieb eingestellt hat, waren Angaben nicht zu erhalten. — 2) Ausserdem waren im Betrieb: in der Provinz Westpreussen 2, Sachsen 1, Brandenburg 1, im Königreich Sachsen 1 und im Herzogthum Braunschweig 4, zusammen 9 Syrup-Raffinerien. Diese haben im Ganzen 34 224 hk raffinirten Syrup hergestellt. In den Provinzen Brandenburg, Sachsen und im Königreich Sachsen bestehen je 1 Fabrik, die Süssstoffe (Saccharin, Zuckerin und Dulcin) in einer Gesammtmenge von 33 528 k hergestellt haben.

Einfuhr und Ausfuhr betrugen:

	Einfuhr	Ausfuhr
Stärkezucker, krystall.	179 hk	19415 hk
„ syrupartig . . .	126	28520

Frankreichs Stärkezuckerindustrie im Betriebsjahre 1895/96: 20 Fabriken lieferten 335494 hk Stärkezucker.

Rübenzucker.

Grundsätze der Rübenzucht bespricht H. Briem (W. Zucker. 1896, 2).

Normen im Zuckerrübensamenhandel bespricht Brukner (D. Zucker. 1896, 1326). Nach den Magdeburger Normen sind für Rübensamen folgende Bedingungen zu erfüllen:

1. 50 bis 70000 Keime in 1 k,
2. 150 Keime für 100 Knäule für grossknäulige, 130 Keime für 100 Knäule für kleinknäulige Samenarten,
3. von 100 Knäulen dürfen höchstens ungekeimt bleiben 20 Knäule für grossknäulige, 30 Knäule für kleinknäulige Samenarten nach 14 Tagen,
4. 12 bis 15 Proc. Wasser und fremde Bestandtheile nicht über 3,0 Proc.,
5. zu grossknäuligen Rübensamen rechnet man diejenigen, welche 45 Knäule, zu kleinknäuligen Rübensamen solche, welche über 45 Knäule in 1 g rein haben.

Normen für Zückerrübensamen besprechen v. Weinzierl (Z. Zucker. 1896, 897), — Sickel u. A. (das. S. 1770), — und E. Pfeiffer (Oesterr. Zucker. 1896, 198).

Vorschriften für Rübensamenprüfungen. F. Nobbe (Landw. Vers. 47, 231) gibt eine Zusammenstellung derjenigen technischen Vorschriften für die Rübensamenprüfungen, welche nach den gefassten Beschlüssen für jede Versuchsstation verbindlich sind, so lange sie dem „Verbande landwirthschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche" angehört. — Die Vorschrift zu Bestimmung der Keimkraft lautet: 3 × 100 Durchschnitts-Knäule werden (jede 100 für sich) von der gereinigten, etwas zwischen den Händen verriebenen Mittelprobe abgezählt und gewogen. Zur Controle sind anderweit 2 × 1000 Knäule zu wägen, welche ihrerseits den Durchschnittscharakter der Probe thunlichst scharf repräsentiren. Weichen die 300 und 2000 Knäule um 10 oder mehr Gewichtsprocente unter einander ab, so ist die Abzählung zu wiederholen. Das Gewicht der 3 × 100 sowie das der 2 × 1000 Knäule ist im Untersuchungsbericht anzugeben. Die 300 Körner werden alsdann 6 bis 15 Stunden vorgequellt, hierauf in Fliesspapier oder Sand zur Keimung bei einer wechselnden Temperatur von 20° (täglich 18 Stunden) und 30° (6 Stunden täglich) angesetzt. Am 3., 5., 8., 11. Tage werden die jeweils gekeimten Knäule in ein gemeinsames zweites Keimbett übertragen; am 14. Tage wird der Versuch mit der Feststellung der ungekeimten Knäule sowie der von den gekeimten gewonnenen Anzahl Keimpflanzen abgeschlossen.

Präparation von Rübensamen nach der Jensen'schen Warmwassermethode bespricht M. Hollrung (Z. Zucker. 1896, 167).

Zur Erhöhung der Keimungsenergie von Rübenkernen will sie J. Th. Wagener (D. R. P. Nr. 88 000) mit Schwefligsäure und Chlorgas bei Gegenwart von feuchter heisser Luft behandeln.

Entstehung des Zuckers in der Rübe. F. Strohmer (Oesterr. Zucker. 1896, 589) führt aus, dass auch bei der Zuckerrübe für die Production der Gesammtmenge der organischen Substanz die Strahlen mittlerer Wellenlänge, also das gelbe Licht, das Ausschlaggebende ist, dass aber dem blauen Lichte, den sogenannten chemischen Strahlen, bei der Umwandlung der Assimilationsproducte in Zucker, also bei der Bildung des letzteren, eine hervorragende Rolle zuzukommen scheint.

Die Rolle der Osmose beim Wachsthum und bei der Anhäufung des Zuckers in der Rübe bespricht L. Maquenne (Ann. agr. 17, 5). Darnach kann sich jede Verbindung an einem Punkt einer Pflanze anhäufen, wenn seine Bildung den osmotischen Druck erniedrigt.

Zuckerrübendüngungsversuche zu Cunrau bespricht W. Rimpau (N. Rübenz. 37, 101).

Kalidüngung für Rübenäcker ist nach Hollrung (Magdeburger Ztg. 1896, 153) auf Sandboden unentbehrlich.

Rübenkrankheiten in Böhmen bespricht J. Stoklasa (Z. Böhmen 21, 1 u. 92), — A. Stift (Oesterr. Zucker. 1896, 600) Rübenkrankheiten und Rübenschädlinge.

Nematodenkrankheit will Willot mit Gaswasser bekämpfen. F. Strohmer und A. Stift (Oesterr. Zucker. 1896, 984) zeigen, dass Gaswasser für die Bekämpfung der Nematoden nicht geeignet ist.

Nematodenfrage wird ferner von Vanha u. A. besprochen. (Oesterr. Zucker. 1896, 324.)

Einfluss des Nematodenschadens auf die Zusammensetzung der Zuckerrüben. Nach Hellriegel (Z. Landw. f. Sachsen 1896, 98) wird besonders der Zuckergehalt der Rüben durch Nematoden heruntergedrückt.

Enchytrociden, kleine weisse Würmer, schädigen nach A. Stift (Oesterr. Zucker. 1896, 999) die Zuckerrüben.

Rübenrüsselkäfer. Nach J. E. Hibsch (Oesterr. Zucker. 1896, 11) stellt sich im Südosten Europas, von Südrussland bis Ungarn, in den Culturen der Zuckerrübe oft massenhaft ein Rüsselkäfer aus der Gattung Cleonus, und zwar Cleonus punctiventris Germar, als hervorragender Schädling ein. Der Käfer wurde noch i. J. 1858 von Redtenbacher als für Oesterreich-Ungarn „sehr selten" angegeben. Kaum 20 Jahre später kennt man ihn als Rübenschädling in Ungarn, Mähren, selbst in Böhmen.

Versuche zur Bekämpfung der Herz- und Trockenfäule der Zuckerrüben i. J. 1896 stellte Frank (Z. Zucker. 1896, 109)

an; er empfiehlt späte Bestellung. — Rübenschäden bespricht M. Hollrung (das. S. 928).

Eingesäuerte Rübenblätter. M. Märcker (Mitth. Landw. Ges. 1896, 1) empfiehlt dieselben vor der Verwendung zu waschen.

Fütterungsversuche mit Rübenblättern führte Zuntz aus (D. Zucker. 1896, 1809). — Die Blätter der Zuckerrüben bespricht N. Westermeier (Oesterr. Zucker. 1896, 387).

Gewichtsveränderung eingelagerter Rüben. Versuche von Fogelberg (Centralbl. Zucker. 1896, 1105) führten zu keinen abschliessenden Ergebnissen.

Bezahlung der Rüben nach dem Zuckergehalte und dem Zuckerpreise. J. Curin (Z. Böhmen 20, 292 u. 707) gibt für die Preisberechnung ein Diagramm.

Saftgewinnung. Rübenwaschmaschine von A. Jangel (Oesterr. Zucker. 1896, *1019).

Rübenschnitzelmaschinen von H. Hillebrand (D. R. P. Nr. 85 992), — R. Bergreen ((D. R. P. Nr. 85 888), — Putsch & Cp. (D. R. P. Nr. 86 401 u. 88 207), — M. E. Mathäi (D. R. P. Nr. 86 944), — W. Köllmann (D. R. P. Nr. 86 270).

Diffusionsarbeit. O. Köhler (D. Zucker. 1896, 1484) widerlegt die Angabe Pellet's (vgl. J. 1895, 824), dass die Menge der ausgelaugten Schnitzel mit der Grösse der Diffusionsgefässe abnimmt; selbst grosse Diffuseure geben 93 bis 113 Proc. Pülpe. Er zeigt, dass abgesehen von den bei grossen Diffuseuren stets vorkommenden kleinen Schwankungen im Zuckergehalt der unteren und oberen Schichten der Gefässe, bei den Diffuseuren mit unterer Entleerung Stellen vorkommen können, an welchen die Schnitzel nicht vollständig ausgelaugt werden, besonders ganz dicht über dem unteren Mannlochdeckel. Es liegt dies daran, dass der Saft bezw. das Wasser beim Durchgang durch die Schnitzel sich den kürzesten Weg sucht und lieber nach den Seitensieben, wie nach dem im Boden befindlichen Siebe durchtritt. Diese zuckerreichen Schnitzel bilden zwar nur einen kleinen Bruchtheil der gesammten Schnitzel, vielleicht noch nicht 1 Proc. der Füllung, doch ist immer damit zu rechnen, und will es nun das Schicksal, dass der untersuchende Chemiker bei der Untersuchung öfter hintereinander gerade ausgelaugte Schnitzel von dieser Stelle fasst und hohe Zahlen findet, so sucht man oft nach einem Fehler in der Batterie, ohne dass ein solcher vorhanden ist. — Zur Beaufsichtigung der Diffusionsarbeit wird aus jedem Diffuseur beim Herüberdrücken des Diffuseurinhalts nach den Messgefässen zu gleicher Zeit eine Probe des Diffusionssaftes, bezw. Wassers genommen, die Temperatur gemessen und die Saftproben auf Zucker und Brixgehalt untersucht. Sodann wird der Unterschied im Zuckergehalt zweier nebeneinanderstehender Diffuseure ausgerechnet. Diese Zahl, welche den diffundirten Zucker für jeden Diffuseur in Procenten angibt, muss bei einem richtig geleiteten Diffusionsvorgang von hinten nach vorn zu allmählich steigen, sie muss eine gleichmässig auf-

steigende und dann wieder absteigende Curve darstellen; sind Schwankungen in der Curve enthalten, so ist ein Fehler in der Diffusion vorhanden; entweder hat der Batterieführer die vorgeschriebenen Wärmegrade an den einzelnen Diffuseuren nicht genau eingehalten oder der Unterschied in den Wärmegraden der einzelnen Gefässe ist nicht richtig gewählt oder es sind Thermometer vorhanden, welche die Wärmegrade nicht richtig anzeigen u. s. w. Von den ausgeführten Versuchen mögen folgende mitgetheilt werden:

Versuch I. Füllung der Gefässe = 20 hk.
Diffusionsdauer = 80 Minuten.
Rüben beständig unter Druck = 280 hk.
Von je 1000 hk täglicher Verarbeitung sind beständig 56 hk unter Druck.
6 Gefässe mit 70° erwärmt.
Frische Schnitzel = 15,7° Brix, 13,0 Proc. Zucker, 82,8 Quotient, 12,0 Proc. Zucker, Alkohol.
Ausgelaugte Schnitzel = 0,35 Proc. Zucker.

Diffuseur-Nummer	Brix Proc.	Zucker Proc.	Quotient	Diff.-Zucker Proc.
1	0,22	0,14	63,6	0,00
2	0,22	0,14	63,6	0,17
3	0,46	0,31	67,8	0,12
4	0,59	0,43	72,9	0,28
5	0,96	0,71	74,0	0,08
6	1,09	0,79	72,5	0,26
7	1,48	1,05	70,9	0,87
8	2,51	1,92	76,5	0,47
9	3,09	2,40	77,7	0,85
10	4,06	3,25	80,0	0,22
11	5,40	4,47	82,8	1,48
12	7,08	5,95	84,0	1,90
13	9,56	7,85	82,5	1,68
14	11,27	9,58	84,6	—

Versuch II. Füllung der Gefässe = 27 hk.
Diffusionsdauer = 130 Minuten.
Rüben beständig unter Druck = 540 hk.
Von je 1000 hk täglicher Verarbeitung sind beständig 90 hk unter Druck.
4 Gefässe mit 70° erwärmt.

Diffuseur-Nummer	Brix Proc.	Zucker Proc.	Quotient	Diff.-Zucker Proc.
a) 1	0,37	0,22	60,0	0,18
2	0,67	0,40	60,0	0,11
3	0,80	0,51	63,7	0,66
4	1,57	1,17	74,6	0,50
5	2,10	1,67	79,5	1,56
6	3,90	3,20	82,8	0,00
7	3,90	3,20	82,8	2,33
8	6,77	5,51	82,2	1,95
9	8,67	7,46	82,6	1,85
10	10,87	9,31	85,4	—

Ausgelaugte Schnitzel = 0,30 Proc. Zucker.

Es stellte sich heraus, dass das Thermometer vom 6. Diffuseur nicht mehr richtig anzeigte; nach Abstellung des Uebelstandes wurde Folgendes gefunden, die Auslaugung war wieder richtig:

	Diffuseur-Nummer	Brix Proc.	Zucker Proc.	Quotient	Diff.-Zucker Proc.
b)	1	0,27	0,17	62,9	0,08
	2	0,38	0,25	65,8	0,14
	3	0,61	0,39	64,0	0,29
	4	0,90	0,58	64,4	0,44
	5	1,37	1,02	74,4	0,68
	6	2,18	1,70	77,9	0,92
	7	3,35	2,62	78,2	1,68
	8	5,40	4,30	80,0	2,86
	9	8,86	7,16	80,8	1,15
	10	10,11	8,31	82,1	—

Ausgelaugte Schnitzel = 0,1 Proc. Zucker.

Versuch III. Füllung der Gefässe = 43,2 hk.

a) Diffusionsdauer = 105 Minuten.

Rüben beständig unter Druck = 770 hk.

Von je 1000 hk täglicher Verarbeitung sind beständig 75 hk unter Druck.

5 Gefässe mit 75°, je 1 mit 70° und 60°.

Frische Schnitzel: 17,4 Brix, 14,8 Zucker, 85,1 Quotient, 14,4 Alkoholpolarisation.

Diffuseur-Nummer	Brix Proc.	Zucker Proc.	Quotient	Diff.-Zucker Proc.
1	0,3	0,11	36,7	0,46
2	0,8	0,57	—	1,15
3	2,5	1,72	68,8	2,75
4	5,3	4,47	84,3	2,72
5	8,5	7,19	84,8	2,07
6	10,0	9,26	86,8	1,63
7	12,4	10,89	84,8	1,58
8	14,4	12,47	86,6	1,05
9	16,4	13,52	82,5	—

Ausgelaugte Schnitzel = 0,30 Proc. Zucker.

b) Dieselbe Batterie, jedoch 3 Gefässe mit 76°, 87°, 77° und 4 Gefässe mit 70°. Demnach sehr heiss gearbeitet.

Frische Schnitzel: 16,9 Brix, 14,2 Zucker, 84,0 Quotient, 14,0 Alkoholpolarisation.

Diffuseur-Nummer	Brix Proc.	Zucker Proc.	Quotient	Diff.-Zucker Proc.
1	—	1,14	—	1,40
2	3,2	2,54	79,3	2,24
3	6,1	4,78	76,4	2,06
4	8,1	6,84	84,4	1,82
5	10,6	8,66	81,7	2,38
6	13,2	11,04	83,6	1,96
7	14,9	13,00	87,3	0,62
8	15,4	13,62	88,5	0,38
9	15,9	14,00	88,1	—

Ausgelaugte Schnitzel = 0,33 Proc. Zucker.

c) Dieselbe Batterie, jedoch:
Diffusionsdauer = 120 Minuten.
Rüben beständig unter Druck = 860 hk.
Von je 1000 hk täglicher Verarbeitung sind beständig 83 hk unter Druck.
Je 1 Gefäss mit 80°, 75°, 70°, 65°, 60°, 55°, 50°.
Frische Schnitzel: 16,6 Brix, 14,2 Zucker, 85,5 Quotient, 13,6 Alkoholpolarisation.

Diffuseur-Nummer	Brix Proc.	Zucker Proc.	Quotient	Diff.-Zucker Proc.
1	0,4	0,14	35,0	0,25
2	0,6	0,39	65,0	0,47
3	1,4	0,86	61,4	0,76
4	1,9	1,62	85,3	1,55
5	3,8	3,17	83,5	1,70
6	6,0	4,87	81,2	1,73
7	7,9	6,60	83,4	2,51
8	10,3	9,11	88,4	2,32
9	13,3	11,43	83,7	1,37
10	14,8	12,80	86,5	—

Ausgelaugte Schnitzel = 0,31 Proc. Zucker.

Die Grenzen der zulässigen Diffusionsverluste bespricht Karlson (Z. Zucker. 1896, 791). Man soll das Aussüssen der Schnitzel nicht zu weit treiben, da sonst zu viel Zucker in die Melasse geht.

Gallertausscheidung in Rübensäften, ähnlich dem sog. Froschlaich, wurde nach F. Glaser (C. Bakt. 2 Nr. 25) durch eine Bakterienart veranlasst. Mit der Gallertbildung geht eine Zersetzung des Rübenzuckers vor sich, wie dies die schon nach kurzer Zeit recht erhebliche Abnahme der Polarisation beweist. Während man aber bei Leuconostoc als Gährungsproduct Milchsäure fand, bildet sich durch die Zersetzungsthätigkeit des in Frage stehenden Spaltpilzes Alkohol in beträchtlicher Menge; der Rübensaft nimmt einen kleisterartig sauren Geruch an, lässt aber durch keine Reaction Milchsäure erkennen. — Derselbe (das. S. 879) beobachtete bei der Froschlaichbildung neben Leuconostoc einen neuen Spaltpilz, Bacterium gelatinosum betae.

Den Froschlaichpilz, Leuconostoc, der europäischen Rübenzucker- und javanischen Rohrzuckerfabriken untersuchten C. Liesenberg und W. Zopf (Z. Zucker. 1896, *443). Darnach wird das Wachsthum des Pilzes in den Säften bei Temperaturen von mindestens 43° verhindert, was bei der Diffusion zu beachten ist.

Färbung des Rübensaftes. Nach G. Bertrand (Bull. Assoc. 14, 19) bildet sich bei der Färbung des Rübensaftes an der Luft ein lösliches Ferment, welches zur Gruppe der Oxydbasen gehört. Die Färbung des Rübensaftes ist das Resultat der Oxydation des Tyrosins unter dem Einfluss der Luft und einer Oxydase. Während nun die Oxydase der Rübe das Tyrosin angreift, hat diejenige des Lackbaums gar

keine Einwirkung auf dieses. Ausserdem ist die Oxydase oder Tyrosinase der Rübe sehr veränderlich; so hat sie nach 12 Minuten langem Erhitzen auf 60 bis 70° keine Einwirkung mehr auf Tyrosin. Die Einwirkung von Alkohol und das Trocknen sind Ursachen, welche rasch die Tyrosinase zerstören. Wenn man einem frischen Rübensafte Alkohol zusetzt, so ist die Tyrosinase, welche mit den eiweisshaltigen, mineralischen u. dgl. Körpern gefällt wird, schon so verdünnt, dass meistens das Wasser, worin man den Niederschlag maceriren lässt, um das Ferment wieder zu lösen, beinahe keine Einwirkung auf das Tyrosin hat. Beim Trocknen des Niederschlages macht man denselben so zu sagen inactiv. Bei Anwendung von aus anderen Vegetabilien extrahirter Tyrosinase kann man am leichtesten die Ursachen der Färbung des Rübensaftes studiren. Einzelne Pilze, wie die der Gattung Russula, die sich mit Guyac-Tinctur intensiv blau färben, eignen sich besonders gut für diesen Zweck. Man kann ihren Saft sofort benutzen und sogar denselben für spätere Versuche conserviren. In dem letzteren Falle zerschneidet man sie in dünne Scheiben, die man an der Luft oder besser noch in der Luftleere trocknen lässt. In dem Moment des Gebrauchs genügt es, den trockenen Rückstand in etwas kaltem Wasser maceriren zu lassen und dann nach einiger Zeit zu filtriren. — Eine andere Methode ist, die ganzen Rüben zu kochen, um das Ferment, welches sie enthalten, zu zerstören. Dann trennt man den Saft davon, der sich dann, ohne sich bei Zutritt der Luft zu färben, aufbewahren lässt. Giesst man nun diesen Saft von den gekochten Rüben in eine Tyrosinaselösung, die auf irgend eine der weiter oben angegebenen Arten hergestellt wurde, so färbt sich das Gemisch roth, dann schwarz wie Tinte und schliesslich bildet sich ein amorpher Niederschlag von derselben Farbe. Gleichzeitig erkennt man eine Absorption von Sauerstoff. Einfacher lässt sich das in einem Versuchsröhrchen, das in Ruhe verharrt, ausführen, wo sich die Färbung zuerst an der Oberfläche der Flüssigkeit vollzieht. In der Luftleere oder bei Abschluss der Luft unter einer Glocke, die in Quecksilber taucht, färbt sich das Gemisch am Anfang des Versuches schwach rosa, weil es unmöglich ist, jede Spur von Sauerstoff zu vermeiden (namentlich als Lösung), aber verbleibt dann in diesem Zustande, unabhängig von der Zeitdauer der Beobachtung. Bei diesen Versuchen ist es empfehlenswerth, allen Lösungen Chloroform zuzusetzen, um sich gegen den störenden Einfluss der Mikroorganismen zu schützen. Es ist überflüssig zu bemerken, dass man mit einer gekochten Tyrosinaselösung nie eine Färbung beobachtet. — Dass sich, wenn man eine Rübe zertheilt, die beiden Wundflächen nicht sofort färben, erklärt sich dadurch, dass nur sehr wenig Zellensaft in diesen Oberflächen mit dem Sauerstoff in Berührung kommt und da dieser Saft weniger als ein halbes Tausendstel Tyrosin enthält, so ist es leicht ersichtlich, dass dasselbe keine genügend intensive Färbung hervorbringen kann, die sofort bemerkbar wäre. Der Hauptgrund liegt aber sicher darin, dass die Tyrosinase sich in den faserigen Gefässbündeln befindet und nicht mit dem Tyrosin in allen Theilen des Zellgewebes gleichmässig vertheilt ist. Man kann das mittels

Guyac-Tinctur klar nachweisen. Giesst man dieselbe auf die frische Schnittwunde einer Rübe, so färbt dieselbe nur die Gefässbündel blau. (Vgl. N. Rübenz. 1896, 254.)

Invertzuckergehalt des Diffusionssaftes. Nach Eckel (D. Zucker. 1896, 1384) enthält der Saft der frischen Schnitzel bedeutend mehr reducirende Stoffe als der entsprechende Diffusionssaft. Dass diese reducirenden Stoffe nicht sämmtlich Invertzucker sind, darf wohl nach dem Aussehen des Kupferniederschlages angenommen werden; derselbe war stets gelblich gefärbt, wogegen der im Diffusionssafte erzeugte Niederschlag durch seine charakteristische rothe Farbe auf das Vorhandensein von Invertzucker ohne erhebliche Beimengungen anderer reducirender Stoffe schliessen liess.

Ammoniak und Salpeter in Rüben. Nach H. Pellet (Sucr. ind. 46, 564) enthalten die Hauptproducte der Zuckerindustrie an Ammoniakstickstoff, ber. als Ammoniak:

	Im Liter Lösung von 12° Brix	Für 100 g Zucker
Diffusionssaft	0,100	0,083
Saft der ersten Saturation .	0,183	0,170
„ „ zweiten „ .	0,130	0,130 bis 0,110
Dünnsyrup	0,040	0,033
Concentrirter Syrup . .	0,040	0,033
Füllmasse	0,010	0,009

Bei der ersten Scheidung werden demnach Stickstoffverbindungen durch den Kalk in Ammoniakstickstoff übergeführt.

Stickstoffhaltige Bestandtheile der Rübensäfte. E. O. v. Lippmann (Ber. deutsch. 1896, 2645) wies nach die Xanthinkörper, und zwar neben Xanthin das Guanin, Hypoxanthin und Adenin, auch das bisher in Stoffen pflanzlichen Ursprunges nur selten beobachtete Carnin, ferner Arginin, Guanidin, Allantoïn, Vernin, und möglicher Weise auch Vicin. Von diesen Stoffen fällt Phosphorwolframsäure die Xanthinkörper, Arginin, Vernin und Guanidin, doch sind die Niederschläge zum Theile in einem Ueberschuss des Reagens wieder löslich.

Schnitzelpresse mit excentrisch in einander gelagerten gelochten Cylindermänteln von F. Dippe (D. R. P. Nr. 88862).

Beim Abpressen und Trocknen der Schnitzel gehen nach N. Rydlewski (D. Zucker. 1896, 934) 11 bis 12 Proc. Trockensubstanz verloren.

Herstellung von Melasseschnitzeln nach den Verfahren von Szyfer und Natanson (D. Zucker. 1896, 26) bespricht A. Stift (Oesterr. Zucker. 1896, 224).

Getrocknete Schnitzel nach Büttner und Meyer haben sich nach Petermann (J. sucre 37, 46) 3 Jahre in einem offenen Gefässe gut gehalten.

Saftreinigung. Theorie des Kalkofens. H. Décluy (Sucr. belg. 25 Nr. 6) empfiehlt mit Rothglut zu arbeiten (vgl. Z. Zucker. 1896, *838).

Kalkmilchwaage beschreibt K. Huber (Z. Böhmen 20, *473).

Kalkscheidung. Wolfien (D. Zucker. 1896, 143) zieht die nasse Scheidung der trockenen Scheidung vor.

Kalkscheidung. L. Beaudet (Oesterr. Zucker. 1896, 847) betrachtet als die beste Art der Scheidung der Säfte jene, welche in der Anwendung von Kalkhydrat in Pulverform besteht, da sie die Erzielung einer höheren Reinigung, welche dem Kalkanhydrit eigen ist, gestattet und dabei die Möglichkeit einer Saturation bei niederer Temperatur ermöglicht. — Dagegen meint B. Mittelmann (das. S. 853), die Verwendung von gebranntem Kalk sei bedenklich, da zur Hydratisirung desselben eine Temperatur von 150 bis 300° (?) nöthig sei, so dass Zucker zerstört werden könne. Er empfiehlt Filtration der Säfte vor der Scheidung.

Kalk in Zuckerfabriken. A. Herzfeld (Z. Zucker. 1896, 498) hat die verschiedenen Kalksteine untersucht, welche in deutschen Zuckerfabriken verwendet werden. Er hat ferner Versuche über die Brauchbarkeit verschiedener Kalksteine für die Trockenscheidung ausgeführt und gefunden, dass bei Anwendung einer Kalkmenge von 2 Proc. bei keinem Kalkstein unter einer Anfangstemperatur von 85° für die Scheidung die Temperaturerhöhung mehr beträgt, wie etwa 5°. — Es hat sich herausgestellt, dass die reinsten Kalksteine häufig die dunkelsten Säfte geben. Die allerbesten Säfte gab hingegen der ziemlich unreinste Kalkstein von Nettlingen, während z. B. Jurakalkstein von Ulm, der an 99 Proc. reinen Kalk enthält, verhältnissmässig sehr dunkle Säfte gab; aber dieser Kalkstein löst sich sehr stückig ab, er gab bei der Trockenscheidung einen festen Rückstand von 20 g, während der Nettlinger keinen Rückstand gab; die Färbung steht in ziemlich directer Beziehung zu derjenigen Menge des Rückstandes, welche der einzelne Kalkstein beim raschen Ablöschen hinterliess.

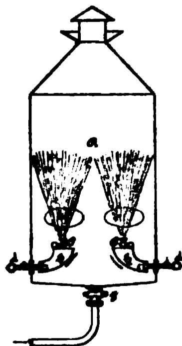
Kalkscheidung. Degener (D. Zucker. 1896, 1596) erinnert daran, dass manche Kalksteine Alkalien enthalten, welche bei der Scheidung in den Saft gelangen. — Rydlewski (das.) ist mit der Trockenscheidung zufrieden, findet aber, dass reiner Kalk weniger gut wirkt als unreiner.

Geschlossene Vorwärmer empfiehlt V. K. Dedek (Z. Böhmen 20, *717; 21, 161) zum Vorwärmen des Saftes vor der Saturation.

Saturationsgefäss für gekalkten Saft von C. H. Knoop (D. R. P. Nr. 85820 u. 86815) besteht aus einem schmiedeisernen Gefäss *A* (Fig. 164, S. 784), in welches das Saftzuführungsrohr eingeführt, bezw. innerhalb des Gefässes in mehrfache Zweige getheilt ist. Jeder Zweig ist mit einer Anzahl nach oben stehender Zerstäuber *C* ausgestattet. Wird nun der Saft unter Druck eingeführt, so zerstäubt er durch sämmtliche Zerstäubungseinrichtungen *C* in dem Maasse, dass sich der Innenraum des Gefässes mit fein zertheilter Flüssigkeit anfüllt. Das Gaszuführungsrohr, welches in Zweigen *d* an den äusseren Langseiten des Gefässes *A* geführt ist, hat so viel Stutzen, als Zerstäubungs-

apparate *C* im Gefäss vorhanden sind; die Stutzen *i* treten in das Gefäss ein und endigen hier unter den Zerstäubern *C* in trompetenartig gestalteten, nach oben gerichteten Mundstücken *h*. Durch Stutzen *i* und Mundstücke *h* tritt die Kohlensäure unter Druck ein, welche in kegelförmigen Strahlen den Sprühregen der Zuckerflüssigkeit umgibt und durchdringt und in bekannter Weise, und zwar ausserordentlich kräftig, chemisch auf ihn einwirkt.

Fig. 164.



Saturation. W. Guerrero (Sucr. ind. 47, *261) empfiehlt die Kohlensäure durch strahlenförmig angeordnete gelochte Rohre einzuführen.

Saftfänger bei der Saturation beschreibt V. K. Dedek (Z. Böhmen 20, *477).

Dreifache Saturation empfiehlt H. Karlik (Z. Böhmen 20, 685). Bei der ersten Saturation wird der Kalk dem mindestens auf 81° erwärmten Safte beigegeben und die Saturation bei einer Temperatur von 88° bis zu einer Alkalität von etwa 0,09 durchgeführt. Diese Alkalität wird hier und da höher gehalten, sinkt aber in der Regel unter dieses Verhältniss nicht, da erfahrungsgemäss bei niedrigeren Alkalitäten eine Zersetzung des gebildeten Schlammes stattfindet, dessen Theil neuerdings in die Lösung übergeht. Nach dieser Saturation folgt die mechanische Filtration. Da man zu dieser Filtration Tücher aus verhältnissmässig dünnem Stoffe anwendet, und da die Filtration hier unter ziemlich bedeutendem Drucke stattfindet, gelangt immer ein Theil des Schlammes in den filtrirten Saft und mit diesem zur zweiten Saturation. Hier setzt man dem Safte wieder Kalk zu und zwar etwa 0,5 Proc, auf das Rübengewicht gerechnet, und sättigt bei einer Temperatur von 94° mit Kohlensäure bis zu einer Alkalität von rund 0,07 bis 0,06. Mit der Alkalität geht man nicht unter diese Grenze herab, einestheils aus dem Grunde, als sich der bei der ersten Filtration nicht aufgefangene Schlamm bei einer niedrigeren Alkalität zersetzen würde, anderntheils wird man von der Erfahrung geleitet, dass man auch in der zweiten Saturation am meisten unlöslichen Schlamm erhält und daher die grösste Menge Nichtzucker entfernt, wenn man dieses Alkalitätsverhältniss einhält. Die folgende mechanische Filtration findet bei thunlichst niederem Druck und unter Anwendung thunlichst dichten Tuchgewebes statt, damit der Schlamm in den filtrirten Saft nicht so leicht gerathe. Die dritte Saturation bezweckt die Entfernung des im Safte zurückgebliebenen Kalkes und Beseitigung dieses mehr oder weniger, immer aber schädlichen Nichtzuckers aus dem Safte. Zu diesem Behufe sättigt man den Saft mit Kohlensäure bei einer Temperatur von 94° bis zur gänzlichen Neutralisation, wobei man allerdings, um sicher zu gehen, den Saft mit Kohlensäure übersättigen muss, wodurch sich der kohlensaure Kalk in lösliches Bicarbonat verändert, das man durch energisches Aufkochen

wieder in unlöslichen kohlensauren Kalk umwandelt. — Es ist natürlich, dass bei dieser Sättigung des Saftes mittels Kohlensäure jener Schlamm gänzlich aufgelöst werden müsste, welcher in Folge unrichtig durchgeführter Filtration nach der zweiten Saturation in den Saft gerathen wäre, und die in demselben gebundenen Nichtzuckerstoffe müssten nach der dritten Saturation in den Saft gelangen, ohne dass man sie aus demselben mehr entfernen könnte. Der vom Kalk befreite Saft wird nochmals beim kleinsten Druck und unter Anwendung des dichtesten Gewebes filtrirt, worauf er in den Verdampfkörpern auf Dicksaft eingekocht wird. Der Erfolg dieser Arbeit zeigt sich in der Entfernung der Nichtzucker, der Entfärbung und der gänzlichen Entfernung des Kalkes aus dem Safte.

Saturationswirkung nennt K. C. Neumann (Z. Böhmen 20, 629) den procentischen Rückgang der Nichtzuckerstoffe in den Säften bei der Saturation.

Angenommen, dass eine Fabrik von 4597,2 hk = 100 Proc. frischer Schnitte, 5495 hk = 119,5 Proc. Diffusionssaft von der Zusammensetzung 12,6° Bg. — 10,7 Proc. Polarisation — 1,9 Proc. Nichtzucker — 84,92 Proc. Quotient abzieht, und dass hieraus 6320 hk = 137,3 Proc. Dünnsaft, von der Zusammensetzung 10,0° Bg. — 9,2 Proc. Polarisation — 0,8 Proc. Nichtzucker — 92,0 Proc. Quotient, resultiren. Aus diesen Zahlen lässt sich der sog. Saturationseffect, oder die procentische Menge der abgeschiedenen Nichtzuckerstoffe auf zweierlei Art bestimmen:

a) Directe Bestimmung:

Im Diffusionssafte waren nach der Annahme enthalten:

5495 × 12,6	692,37 hk Trockensubstanz
5495 × 10,7	587,97 hk Zucker
5495 × 1,9	104,40 hk Nichtzuckerstoffe.

Im Dünnsaft waren enthalten:

6320 × 10,0	632,00 hk Trockensubstanz
6320 × 9,2	581,44 hk Zucker
6320 × 0,8	50,56 hk Nichtzuckerstoffe.

Es wurden daher im Verlaufe der Saturation 104,40 — 50,56 = 53,84 hk Nichtzuckerstoffe entfernt, oder nach der Proportion

104,40 : 53,84 = 100 : x x = 51,57 Proc. Nichtzuckerstoffe.

b) Indirecte Bestimmung, wenn das Gewicht des Saftes nicht bekannt ist.

Diffusionssaft: 12,6 — 10,7 — 1,9 — 84,92 Proc.
Dünnsaft: 10,0 — 9,2 — 0,8 — 92,00 Proc.

Wenn der Diffusionssaft denselben Quotienten wie der Dünnsaft hätte, so würde derselbe nach der Proportion 9,2 : 0,8 = 10,7 : x . . . x = 0,93 Proc. Nichtzuckerstoffe enthalten, was bezeugt, dass durch die Saturation 1,90 — 0,93 = 0,97 Proc. Nichtzuckerstoffe entfernt wurden, oder nach der Proportion 1,90 : 0,97 = 100 : x . . . x = 51,05 Proc. Nichtzuckerstoffe.

In diesem Beispiel wurde etwas weniger als im ersten gefunden, weil dort keine Rücksicht auf die Zuckerverluste bei den Saturationen genommen wurde, ohne welche 6391 hk Dünnsaft resultiren würden, die 51,1 hk der bleibenden Nichtzuckerstoffe bedingen, oder 104,4 — 51,1 = 53,3 hk = 51,05 Proc. abgeschiedener Nichtzuckerstoffe, somit dasselbe wie im Falle b.

Schwefelung der Säfte. Zur Herstellung der Schwefligsäure für Zuckerfabriken empfiehlt A. Goossens (Z. Zucker. 1896, 450) die Luft vorher zu trocknen, damit sich keine Schwefelsäure bildet.

Saftreinigsverfahren. Steffen will die gekalkten, saturirten Säfte mit Schwefligsäure übersättigen, dann mit etwas Knochenkohle behandeln. Nach Martin (D. Zucker. 1896, 1561) ist das Verfahren nicht neu und kaum empfehlenswerth; auch Ephraim u. A. (Centralbl. Zucker. 1896, 148, 816 u. 864) bezeichneten das Verfahren als nicht neu.

Ranson's Verfahren der Saftreinigung mit Baryumsuperoxyd wird von Renard (Sucr. ind. 47, 434) und Dureau (J. sucre 37, 22) empfohlen, Du Beaufret (J. sucre 37, 18), Fradiss (Sucr. ind. 47, 574) sind zweifelhaft darüber.

Anwendung von Schwefligsäure auf Dicksaft. Nach Tiemann (D. Zucker. 1896, 1522) werden die Säfte durch organisch stickstoffhaltige Metallsalze gefärbt: 1. Die Verbindungen der freien Amidosäuren oder deren neutral reagirenden sauren Salze (mit Metalloxyden). 2. Säureamid und aminsaure Verbindungen oder deren Imide, sowie aller unter 2 genannten Körper Amidoverbindungen (in Verbindung mit Metalloxyden). 3. Die Verbindungen mit Schwefel als thio- oder sulfosaure Verbindungen (mit Metalloxyden). Die stickstoffhaltigen Verbindungen des Rübensaftes werden bei Einwirkung von Kalkhydrat und mässig hohen Temperaturen nur insoweit zerlegt, als in ihnen das Ammoniak mit der Carboxylgruppe verbunden ist, während die Reste, auf die es hier ankommt, die Amidosäuren an Alkalien gebunden mit zu den späteren Saturationen gelangen. In der weiteren Saturation werden diese organischsauren Alkalien, sobald sie in grösserer Menge vorhanden sind, durch schweflige Säure event. schon durch Kohlensäure, als neutral reagirende, sogenannte saure Salze, selbst noch bei Phenolphtaleïnalkalität frei gemacht. Bei der alkalischen Reaction der in Betracht kommenden Alkalisalze ist es erklärlich, dass die Annahme selbst freier amidosauren und saurer (neutral reagïrender) Salze im Saft, selbst noch bei alkalischer Reaction desselben, berechtigt ist, zumal obige Reactionen beendigt sind, bevor sich doppeltschwefligsaure Alkalien bilden. Die primären Amine werden durch SO_2 leicht in Thionaminsäuren übergeführt. Die schweflige Säure wird, ihrer Anhydritnatur zufolge, die aus den Salzen ausgeschiedenen organischen Säuren in statu nascendi auch als Anhydrite in Wirkung treten lassen, wodurch aus den primären und secundären Aminen Säureamide und Aminsäuren gebildet werden, die nunmehr, da keine freie Alkalität mehr vorhanden ist, ziemlich beständiger Natur sind. Die Imidbildungen hieraus sind bekanntermaassen aus diesen während des Kochens zu erhalten. Diese Verbindungen geben mit Metallen stark färbende organische Metallsalzverbindungen. Das Monamid der Asparaginsäure, das Asparagin, gibt mit Kupferoxyd in wässeriger Lösung einen intensiv ultramarinblauen, gut krystallisirenden Niederschlag, während die Kupfersalze der freien Asparaginsäure himmelblau gefärbt sind. Das Glykokoll, die Amidoessigsäure, gibt mit Kupferoxyd ebenso dunkelblaue auskrystallisirende Metallsalze, während es mit Eisenoxydverbindungen intensiv rothe Färbungen erzeugt. Die Verbindungen, als deren Vertreter das Asparaginmetall genannt wird,

zersetzen sich leicht unter Ammoniakausgabe, und gehörten somit die Farbstoffe zu denen, die durch Zerlegung der Deckfarben das Nachdunkeln des Zuckers veranlassen würden. Auch bereits beim Abkochen der Füllmassen wird ein grosser Theil der Metallverbindungen in Amidosäuren, Ammoniak und Metalloxyd zerlegt, woraus das Hellerwerden der Sude beim Abkochen und der hohe freie Metalloxydgehalt der fertigen Rohzucker seine Begründung fände. — Es ist zu empfehlen, bei mässigen Temperaturen in der Scheidung unter Ausschluss der Trockenscheidung die Kalkhydratscheidung vorzunehmen und dann die schweflige Säure auf die Dünnsäfte und nicht die Dicksäfte einwirken zu lassen, weil letztere die Ammoniakverbindungen durch Umsetzungen während der langen Kochdauer, besonders bei Anwendung des Saftkochers, enthalten können. Die Trockenscheidung, bezw. die Anwendung sehr hoher Temperaturen bei Hydratscheidung ist die richtige Arbeitsweise, da hierbei die höchsten Ausbeuten erzielt werden. — Die Schwefelung der Dünnsäfte ist der alleinigen Schwefelung der Dicksäfte vorzuziehen. Falls man noch eine Saturation für Dicksäfte besitzt, die sehr anzurathen ist, wird man zweckmässig die gleichen Arbeiten in der Aufeinanderfolge der Reactionen hier wie in der dritten Saturation vornehmen, mit den entsprechend höheren Alkalitätsziffern, und unter der Maassgabe, dass man gleich vor Anfang der Saturationen, durch die Anfangsalkalität um einige Grade, bis zur deutlichen Alkalität mit Curcuma, höher setzt, die durch Kohlensäure und folgende schweflige Säure wie oben vollständig zur Rosolsäureneutralität aussaturirt werden. Hierauf kann dann die Alkalität im gewünschten Grade, da die störenden Nebenreactionen wegfallen, sehr leicht eingestellt werden; es empfiehlt sich hierzu der stabilen Alkalität wegen, mit Natron zu alkalisiren und zwar auf 0,03° Titration vermittels Phenolphtaleïn. Unter Vermeidung einer Abkühlung der Dicksäfte im Dicksaftkasten dürfte es so gelingen, bei guten Ausbeuten Zucker von schöner Farbe unter Umgehung von Missfärbungen herzustellen.

Saftreinigung. Du Beaufret (Sucr. ind. 48, 558) bespricht die Fällung des Zuckers mit Baryt.

Schlechte Filtrirbarkeit der Saturationssäfte durch die Schlammpressen führt F. Herles (Z. Böhmen 21, 24) auf mangelhafte Beschaffenheit des Kalkes zurück. Zu vermeiden sind besonders Kalksorten, welche einen beträchtlichen Gehalt an Kieselsäure und Sesquioxyden von Eisen und Aluminium ausweisen und einen schmierigen, die Tücher leicht verstopfenden und viele Unannehmlichkeiten verursachenden Schlamm bilden.

Holzwolle in Rübenzuckerfabriken. Nach A. Herzfeld (Z. Zucker. 1896, gef. einges. Sonderabdr.) wird meist Kiefern- oder Fichtenholz, seltener Buchenholz verwandt. Wo man „unpräparirtes“ Holz anwenden will, wovon jedoch abzurathen ist, verdient das Kiefern- oder Fichtenholz den Vorzug, da es sich weniger in dem alkalischen Zuckersaft löst, also die ersten Säfte weniger verschlechtert als

Buchenholz, welches auch leichter die Structur verliert. Ungünstiger noch verhalten sich Eichen- und Haselnussholz. Der Gerbsäuregehalt, welcher besonders das letztere zu einem geschätzten Klärmittel in der Brauerei macht, wird bei unpräparirter Anwendung in der Zuckerfabrikation jedenfalls mehr schaden als nützen. Die mit Natronlauge behandelten Wollen aus Eichen- und Buchenholz bewahrten gleichfalls überdies die Structur nicht so gut als die aus Kiefernholz und Fichtenholz. Mit 10 Proc. Zuckerlösung von 0,1 Alkalität, welche durch Zusatz von Kalilauge hergestellt war, verlor Kiefernholz und Fichtenholz zumeist nur 6,5 bis 7 Proc. an Trockensubstanzgewicht, Buchenholz 9 bis 10, Eichenholz 11, Haselnussholz 18,8 Proc. Doch werden die physikalischen Eigenschaften der Holzwolle, sowie die Menge der löslichen Stoffe nicht nur von der Baumart, sondern auch davon abhängen, ob altes oder junges, harzreiches oder harzarmes Holz, sowie feinere oder gröbere Holzwolle vorliegt. Die gelösten Stoffe sind zum Theil mit Salzsäure wieder fällbar, ebenso entstand mit Kalk in dem schwach alkalischen Extract ein mehr oder minder starker flockiger Niederschlag. Da den extrahirten Substanzen die Fähigkeit zukommt, Alkali zu neutralisiren, so hat ein frisches Holzwollenfilter, welches mit nicht präparirter Holzwolle gefüllt ist, mehrere Uebelstände. Es wird dadurch nämlich eine gewisse Menge des Saftes, welcher zunächst darüber läuft, eines Theiles ihrer Alkalität, bei heisser und langsamer Filtration sogar der gesammten beraubt werden. Zweitens wird der Saft dadurch dermaassen mit Harz, pectinartigen und anderen incrustirenden Stoffen geschwängert werden, dass beim Verdampfen Störungen entstehen müssen. Drittens zeigte sich, dass die über Holzwolle filtrirten neutralen Säfte ausserordentlich rasch und intensiv schimmelten. Wenn man sich hierbei noch der Verwendung der Holzspäne in der Essigfabrikation erinnert, so wird man die Gefahr, welche die Holzwollenfilter bei Stillstand oder nicht genügend heisser Arbeit als Gährungsherde bieten, nicht unterschätzen dürfen. Es empfiehlt sich deshalb, in allen Fällen die Holzwolle zu präpariren. Dafür genügt wiederholtes Erhitzen mit heisser höchst verdünnter Natronlauge von nicht mehr als 0,1 bis 0,2 Kalkalkalität, bis neue Lauge sich nicht mehr dunkler färbt, und nachheriges Auskochen mit heissem Wasser. Man kann die Entfernung der incrustirenden Stoffe selbstverständlich aber auch auf andere Weise, z. B. durch auf einander folgende Behandlung mit Kalkmilch und Salzsäure vornehmen.

Kieselguhr als Filtermaterial. Nach A. Herzfeld (Z. Zucker. 1896, 744) haben manche Sorten Kieselguhr die unangenehme Eigenschaft, die Alkalität der Säfte durch Bildung von Alkalisilicat zu verringern.

Filter aus an den Stirnenden geschlossenen, einander umhüllenden Siebcylindern mit dazwischen befindlichem losen Filtermaterial von G. König (D. R. P. Nr. 86 606) ist gekennzeichnet durch die einseitige Theilung des äusseren Siebmantels längs der Cylinderachse, so dass die gegenüberstehenden, der Cylinderachse parallelen Stossenden mehr oder

weniger über einander greifen und angezogen werden können, zum Zwecke, ein je nach Bedarf mehr oder weniger starkes Zusammenpressen des zwischen beiden Siebflächen befindlichen Filtermaterials zu ermöglichen.

Zellenfilter von E. Hübner (D. R. P. Nr. 85 804) besteht aus einem rechteckigen Gefäss, in welchem die mit geeignetem Filtertuch überspannten Filterzellen lose eingehängt werden.

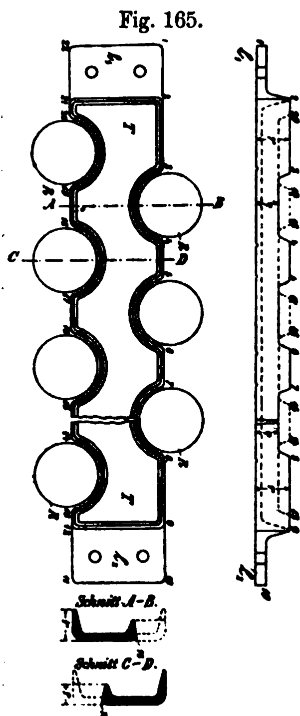
Saftconcentration. Die oft beobachtete Dunkelfärbung der Säfte bei der Verkochung ist nach Drenkmann (D. Zucker. 1896, 1522) eine Wirkung der concentrirenden Alkalität auf Glykose, welche Glykose sich im Zustande der Entstehung befindet, abgespalten aus einem Gerbsäure-Glykosid, welches wahrscheinlich dem roheren Rindenzellgewebe unreifer Rüben entstammt.

Zuckerzerstörung im Vacuum. O. Mittelstaedt (D. Zucker. 1896, 1599) glaubt, dass die im Vacuum auftretende Polarisationserhöhung durch Bildung von Glykoseanhydrid veranlasst wird, da sie bei Zusatz von sehr wenig Ammoniak sofort verschwindet. Die Zersetzungen, welche der Zucker erfährt, würden sich in der Weise abwickeln, dass durch die Hydrolyse zunächst Glykose und Lävulose gebildet werden. Hierbei bleibt die Zersetzung aber nicht stehen, sondern in Folge der Ueberhitzung, bei Gegenwart von Alkalien, wird ein Theil des Invertzuckers in Ameisensäure, Essigsäure, Glucin- und Apoglucinsäure und in Karamel übergeführt. Letzterer geht durch die Einwirkung der Alkalien theilweise noch in huminsaure Salze über. Dass man den intermediär gebildeten Invertzucker in derartigen Massen nicht vollständig, sondern nur theilweise nachzuweisen vermag, hat seinen Grund darin, dass die Zersetzungen nie allein bei der Inversion stehen bleiben, wie das wohl bei Anwesenheit von viel Wasser der Fall ist; sodann werden aber von den auf alkalische Kupferlösung auch reducirend wirkenden Stoffen, welche bei der Zersetzung gebildet werden, z. B. Karamel, durch die Klärung mit Bleiessig und Sodalösung grössere Mengen zur Fällung gebracht, wie jede mit ungeklärten Flüssigkeiten, auch solchen von ursprünglich sehr grosser Reinheit, angestellte Untersuchung ergibt. Wenn fernerhin der mit der Zuckerzerstörung verbundene Alkalitätsrückgang kein so starker ist, dass sich hieraus auf die Menge des zerstörten Zuckers Schlüsse ziehen liessen, so hat dies seinen sehr einfachen Grund darin, dass die entstehenden Reactionsproducte nicht alle saurer Natur sind, Karamel ist z. B. ein völlig neutraler Körper, und dass es unmöglich ist, ohne Zerstörung neuer Zuckermengen alle Zwischenproducte in die sauren Endproducte überzuführen. Für die Praxis ergibt sich die Lehre, dass man bei Untersuchungen, namentlich sehr reiner Raffineriefüllmassen, den zu polarisirenden Lösungen vor der Klärung etwas Ammoniak zuzusetzen hat, wenn man den störenden Einfluss der Multirotation von vornherein eliminiren will.

Kieselsäure in den Incrustationen der Zuckerfabriken stammt nach J. Weisberg (Bull. Assoc. 14, 178) aus dem verwendeten Kalk; Calciumsilicat ist in Zuckerlösungen theilweise löslich.

Oberflächenverdampfer. Nach J. Schwager (D. R. P. Nr. 87 678) wird zwischen je zwei Reihen Rohre *R* (Fig. 165) ein Ueberlaufbecken *T* von der Form angebracht, dass sein hochgehender Rand in den Strecken 2-3, 4-5, 6-7 ... 20-21 gerade läuft, während dieser Rand in den Strecken 3-4, 5-6, 7-8 ... 19-20 halbkreisförmig concentrisch zu den Rohren so weit zurücktritt, dass zwischen Rohr und Beckenrand ein halbkreisartiger freier Schlitz entsteht, welcher nach unten dadurch verengt wird, dass die Beckenränder, wie die Schnitte *A-B* und *C-D* zeigen, den Rohren *R* abwärts zugeneigt sind und unten in die Wassernasen *n* auslaufen. Die halbkreisförmigen Ränder sind, wie ihre Höhen $\varrho < r$ andeuten, niedriger als die gerade laufenden $r > \varrho$; die Oberkanten der halbkreisförmigen Ränder eines jeden Beckens liegen in einer wagerechten Ebene und haben alle gleichen Höhenüberstand über den Auflagerflächen l_1 und l_2 des Beckens. Stellt man nun diese Auflagerflächen eines jeden Beckens wagerecht ein und leitet man, angemessen vertheilt, Flüssigkeit in die Becken, dann wird aus jedem der Becken über jede der halbkreisartigen Ueberlaufkanten gleich viel Rieselflüssigkeit auf die Rohre *R* abfliessen und an diesen herabrieseln. Da jedes dieser Rohre von zwei halbkreisartigen Ueberläufen je zweier benachbarter Becken beschickt wird, so findet, da sich die beiden halbkreisförmigen Rieselschichten an der Rohrwandung zusammenziehen, nicht nur eine gleichförmige, sondern auch eine vollständige Berieselung der Rohre statt. Um die Becken in ihre richtige Lage bringen zu können, dreht man dieselben so, dass ihre Ränder normal zu den Rohrachsen stehen. Hat man dann die Ränder so bemessen, dass ihre Höhe kleiner ist als der um den Durchmesser eines Rohres verminderte Achsenabstand zweier benachbarter Rohrreihen eines Systems, dann kann man die Becken zwischen je zwei Reihen der Rohre schieben und so einstellen, dass je ein halbkreisförmiger Rand ein Rohr umfasst, und dass die Mitte je eines halbkreisförmigen Randes in die Mittelebene des zugehörigen Rohres fällt. In dieser Lage kann man die Becken beliebig um ihre Längsachse drehen, also auch so einstellen, dass ihre Ränder, aufwärts gerichtet, parallel zu den Rohrachsen stehen. Stellt man dann die Auflagerflächen l_1 und l_2 eines jeden Beckens wagerecht ein, dann erfolgt bei gleichmässiger

Fig. 165.



Beschickung der Becken mit Rieselflüssigkeit ein gleichmässiger Abfluss über die halbkreisartigen Ränder, also auch eine gleichmässige Berieselung der Rohre.

Vacuumapparat mit Stufenheizung von A. Forstreuter (D. R. P. Nr. 86271). Der Cylinder *A* (Fig. 166 u. 167) dient für Dampfzuleitung, der Cylinder *B* für Dampfableitung. In diesen Cylindern ist je ein Kolbenschieber A^1 bezw. B^1 angebracht, deren Stangen *a b* durch Stopfbüchsen des Deckels treten und an einer Traverse *c* befestigt sind. An die Traverse greift eine mit Gewinde versehene Stange *d* an, die von einem Blechmantel *i* umgeben ist. Das Muttergewinde für die Stange befindet sich in einem auf dem Dom des Apparates in einem Bock gelagerten Kegelrade *e*, in welches ein zweites Rad *f* eingreift, welches auf einer mittels Kettenrades und endloser Kette *h* drehbaren Welle *g* sitzt, so dass mittels der Kette die beiden Kolbenschieber A^1 und B^1 sich heben oder senken lassen. Das eingebaute Heizsystem besteht aus 19 Lagen von je 9 Paaren kreisförmig gebogener, in Vorkammern A^2 B^2 mündender Rohre *C*. Durch den Stutzen A^3 tritt der Dampf unten in den Cylinder *A* und von hier aus geht der Dampf je nach Stellung des Schiebers A^1 in ein, zwei, drei oder mehr Rohrlagen hinein, um auf die dieselben umgebende Flüssigkeit einzuwirken. Der verbrauchte Dampf oder das Dampfwasser wird aus den Röhren *O* durch die Kammern B^2, den Cylinder *B* und dessen unteren Stutzen B^2 abgeleitet. — Ist die einzudampfende Flüssigkeitsmenge gering, so dass ihr Spiegel vielleicht nur einem Sechstel der Höhe des Apparates gleichkommt, so ist man im Stande, nur den hierzu nöthigen Dampf zuzuführen, was also eine grosse Dampfersparniss bedeutet. Steigt der Flüssigkeitsspiegel, so hebt man die Schieber so weit an, dass der Dampf bis in ein mit dem Niveau des Flüssigkeitsspiegels gleichstehendes Rohrpaar eintreten kann. Umgekehrt, sinkt der Flüssigkeitsspiegel, so sperrt man durch Tieferstellung der Kolben den überflüssigen Dampf ab. — Im Beispiel Fig. 168 u. 169 (S. 792) ist zur Erzielung einer Vacuum-Sudmaische das Heizsystem auf einem mit dem

Fig. 166.

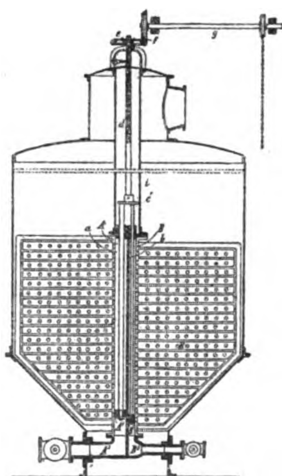
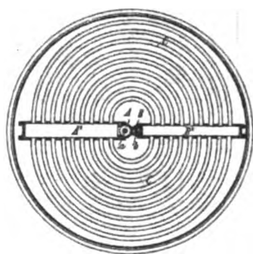


Fig. 167.



Stutzen A^3 und B^3 in Verbindung stehenden Kasten D^1 mittels eines an die Cylinder *A* und *B* anschliessenden Kanalstückes *D* drehbar gelagert. Von dem die Schraubstange *d* umgebenden Blechmantel *i* führen Haltearme *K* nach der Aussenseite der Schlangen *C*. Der Blechmantel *i* führt durch eine Stopfbüchse auf dem Dome des Apparates und ist mit einem Schneckenrade *l* versehen. Wird dieses mittels einer Schneckenwelle gedreht, so dreht sich das ganze Heizsystem, und dadurch erreicht man eine noch grössere Dampfersparniss, sowie eine Beschleunigung der Krystallisation. (Vgl. auch Oesterr. Zucker. 1896, 1025.)

Fig. 168.

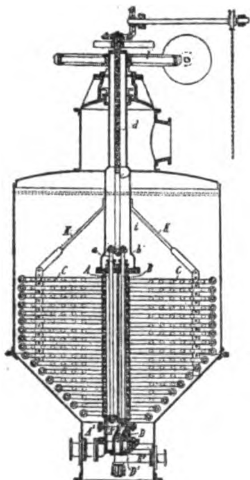
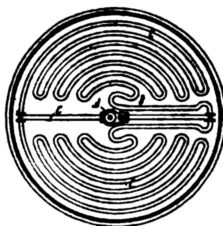
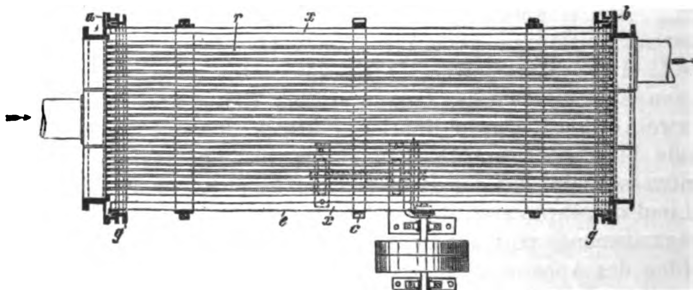


Fig. 169.



Apparat zum Eindicken und Einkochen von Zuckersäften u. dgl. von H. Schulze (D. R. P. Nr. 85635). Die zur Aufnahme der einzukochenden Masse bestimmte Trommel *e* (Fig. 170) läuft zwischen zwei mit Stopfbüchsen *g* und einem Heizröhrensystem *r* ver-

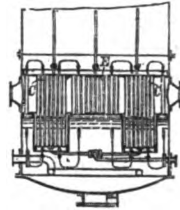
Fig. 170.



sehenen Stirnwänden *a* und *b* um, indem sie durch ein Zahnradgetrieb *c* bethätigt wird. Schaufeln *x* an der Trommelwandung bewirken eine stetige Umrührung der Flüssigkeit.

Umlauf-Berieselung für stehende Verdampfkörper von F. Hallström (D. R. P. Nr. 84895). Die zu verdampfende Flüssigkeit füllt nur die unteren Rohrräume an und steigt in Folge Erhitzung

in denjenigen Rohren *C* (Fig. 171) auf, welche, nach unten verlängert, theilweise mit Flüssigkeit angefüllt sind und freien Durchlass gewähren, um, oben aus diesen Rohren austretend, die anderen umgebenden Rohre *E* von oben zu berieseln.


Fig. 171.

Vacuumverdampfer ohne Heizvorrichtung von E. G. Scott (D. R. P. Nr. 86 945). Die auf irgend eine Weise erhitzte Flüssigkeit wird in der Nähe des Bodens, unter der Oberfläche der bereits im Verdampfer befindlichen Flüssigkeit, möglichst gleichmässig zugeführt. Dadurch geht eine sehr langsame und gleichmässige Verdampfung der Flüssigkeit vor sich, so dass die Krystalle Zeit gewinnen, zu wachsen und beträchtliche Abmessungen anzunehmen.

Verdampfapparat von A. Rak (Oesterr. Zucker. 1896, *45) beruht auf dem bekannten Rillieux'schen Gedanken, den aus verdampfendem Safte sich entwickelnden Dampf (Saftdampf) zum Verdampfen eines anderen Theiles Saft zu benutzen. Jedoch besteht dieser Apparat nicht wie die bisherigen, welche den gleichen Grundgedanken mit Rillieux gemein haben, aus mehreren Verdampfpfannen oder Körpern, um als „multiple effet" zu dienen, sondern aus einem einzigen Körper, welcher in übereinander liegenden, undurchdringlichen Etagen abgetheilt ist, so, dass die Säfte von der untersten Etage in die höchstliegende, über breite und gewellte Wärmeflächen in sehr seichter Schichtenhöhe zickzackförmig fliessen, wodurch das Verdampfen beschleunigt wird und nebenbei die Anwendung eines Röhrensystems sowohl für die Zuckersäfte als auch für die Saftdämpfe überflüssig macht.

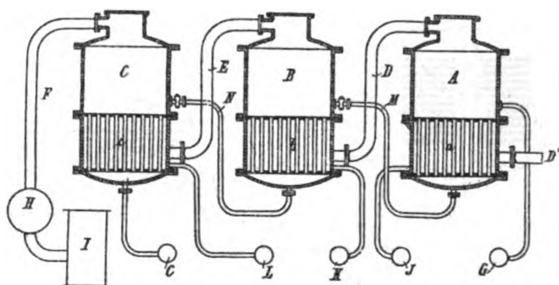
Verkochen von Zuckersäften. Um nach H. Claassen (D. R. P. Nr. 89 784) beim Verkochen von Zuckersäften ein möglichst gutes und gleichmässiges Korn zu erzielen und das Verkochen zu beschleunigen, ist es nöthig, den Säften oder Füllmassen eine gleichmässige und genügende Bewegung in den Kochapparaten zu geben. Bei sehr reinen Säften genügt im Allgemeinen die Bewegung, welche durch die an den Heizflächen sich entwickelnden und aufsteigenden Dampfblasen bewirkt wird. Je mehr jedoch die Massen eingedickt werden, desto weniger Dampfblasen werden gebildet und desto geringer wird die Bewegung. Bei Säften niedriger Reinheit tritt die Zähflüssigkeit, welche die Dampfblasen am Aufsteigen verhindert, bereits zu einem Zeitpunkt ein, wo die Füllmasse noch nicht fertig gekocht ist. Solche Massen müssen daher zu leicht, d. h. zu wasserhaltig abgelassen werden, wodurch die Ausbeute an Zucker erheblich beeinträchtigt wird. Häufig kommt es auch vor, dass die Säfte sich überhaupt nicht oder nur schwierig auf Korn verkochen lassen, weil die bis zur Fadenprobe eingedickten Säfte bewegungslos daliegen; solche Säfte muss man dann blank ablassen, wodurch erst recht eine geringe Zuckerausbeute erhalten wird. Zur Behebung dieses Uebelstandes hat man bereits die Anbringung von Circulationsrohren, Schraubenschnecken oder Rührwerken vorgeschlagen, ohne einen durch-

greifenden Erfolg zu erzielen. Um nun eine genügende regelbare Bewegung der Säfte und Syrupe in Kochapparaten zu bewirken, wird in den untersten Theil der Kochapparate zu den geeigneten Zeitpunkten Dampf von höherer Spannung, als sie im Kochraum herrscht, möglichst fein vertheilt eingeführt, und zwar Dampf, welcher auf zweckmässige Weise durch Wasserabscheider oder durch schwache Ueberhitzung getrocknet ist. Die aufsteigenden Dampfblasen bewegen die Massen in derselben Weise, wie die an den Heizflächen gebildeten Dampfblasen, nur dass die ersteren viel gleichmässiger und stets vom tiefsten Punkt aus die Massen durchdringen. Zur feinen Vertheilung des Dampfes bedient man sich am besten eiserner oder kupferner Schlangenrohre, welche mit Löchern oder Schlitzen versehen sind, jedoch kann man auch durchlöcherte Doppelböden o. dgl. verwenden. Diese Schlangenrohre sind unterhalb des eingebauten Heizkörpers und so nahe wie möglich dem Boden des Apparates anzuordnen. — Da in den Kochapparaten stets eine hohe Luftleere herrscht, so braucht man für das Schlangenrohr keinen Dampf von hoher Spannung zu verwenden, Maschinenabdampf genügt dazu vollkommen. Um aber möglichst billigen Dampf zu verwenden, kann man auch die Brüdendämpfe aus den ersten Körpern der Verdampfapparate benutzen, ja auch die Dämpfe, welche man sonst durch die sog. Ammoniakabzugsrohre direct dem Condensator zuführt. Es ist nur zu beachten, dass die Löcher oder Schlitze der Schlangenrohre um so grösser an Durchmesser oder Zahl gemacht werden müssen, je geringer die Spannung des einzuleitenden Dampfes ist. — Es ist nicht zu befürchten, dass die getrockneten Dämpfe sich in den Kochapparaten theilweise zu Wasser verdichten, da sie bei der geringen Spannung, welche im Kochapparat herrscht, wie schwach überhitzter Dampf wirken. — Das Einleiten von Dampf durch die Schlangenrohre geschieht immer in dem Zeitpunkte, wo die eingedickten Säfte oder Füllmassen eine geringe Bewegung haben. Das Verfahren findet seine Hauptanwendung also nicht nur beim Verkochen schwer kochender Säfte und beim üblichen „Stammkochen" der Füllmassen, sondern auch gerade bei der Methode der Füllmassenverarbeitung, wo man zu den normal abgekochten Füllmassen grössere Mengen Syrup zuzieht und nochmals eindickt. — Ferner ist das Verfahren vortheilhaft bei dem Eindicken der Nachproductsyrupe. Dadurch, dass die Syrupe durch den eingeführten Dampf in gleichmässiger Bewegung gehalten werden, wird das Eindicken derselben nicht nur sehr beschleunigt, sondern es wird auch das häufig auftretende starke Schäumen verhindert oder doch wesentlich vermindert. (Vgl. J. 1895, 817.)

W i e d e r g e w i n n u n g von bei V e r d a m p f a p p a r a t e n durch die D ä m p f e mitgerissenen festen Theilchen. Nach H. Declu (Oesterr. P. 1896, Nr. 46/2432) ist zur Erläuterung des Ganges der Dämpfe und Säfte ein Dreikörperapparat als Beispiel angenommen. Die drei Körper *A*, *B*, *C* (Fig. 172) sind stehend angeordnet und mit je einem Heizröhrensystem *a*, *b*, *c* versehen, um welche die Dämpfe circuliren. Ein Rohr *D* führt die Heizdämpfe um das Röhrenbündel *a*, welches durch

eine Pumpe *G* mit dem Safte gespeist wird. Die beim Kochen freiwerdenden Dämpfe gehen durch Rohr *D* in den zweiten Körper, um dessen Heizröhrensystem *b* zu heizen, und die aus den Säften daselbst entwickelten Dämpfe ziehen durch Rohr *E* in den dritten Körper *C*, um daselbst in gleicher Weise zum Heizen des Röhrenbündels *c* ausgenützt zu werden. Die im letzten Körper entwickelten Dämpfe werden durch ein Rohr *F* in den Condensator *H* vermittels einer Pumpe *I* abgesaugt, welche im Körper *C* ein

Fig. 172.



Vacuum herstellt. Die um die Heizröhrensysteme *a*, *b*, *c* herum circulirenden Dämpfe werden durch Pumpen *J*, *K*, *L* abgezogen. Zwischen den Körpern *C*, *B*, *A* entstehen Druckdifferenzen, durch welche das Uebersteigen des Saftes von *A* nach *B* und weiter nach *C* mit Hilfe der durch Ventile oder Hähne absperrbaren Rohre *M*, *N* bewirkt wird. Die Syrupe werden aus dem Dicksaftkörper *C* durch eine Pumpe *O* abgezogen. — Es führen nun die aus dem Dünnsaftkörper *A* abziehenden Dämpfe eine beträchtliche Menge von Zuckertheilchen mit sich, welche ebenfalls in den zweiten Körper *B* zum Röhrenbündel abgesaugt werden und daher für die Zuckerindustrie verloren gehen, weil sie zusammen mit dem an dem Bunde *b* sich niederschlagenden Condenswasser abgezogen werden, das Gleiche gilt für die von den beiden anderen Körpern *B* und *C* abziehenden Dämpfe. Diese Verluste werden durch Zurückhalten der Zuckertheilchen, und zwar dadurch vermieden, dass in die von jedem Körper *A*, *B*, *C* abführende Dampfleitung *D*, *E*, *F* eine Vorrichtung (Fig. 173 bis 175, S. 796) eingeschaltet wird, durch welche die festen Theilchen aus den Dämpfen abgeschieden und in jenen Körper zurückgeführt werden, der diese Dämpfe erzeugt hat. Diese Vorrichtung wird in den Dampfraum des Apparates eingesetzt, kann aber auch, wie Fig. 173 zeigt, ausserhalb dieses Apparates in einem besonderen Behälter untergebracht werden; erstere Anordnung ist vortheilhaft für lothrechte Heizröhren, die letztere Anordnung dagegen besser für Verdampf- oder Kochapparate mit horizontalen Heizröhren geeignet. In Fig. 174 u. 175 besteht die Vorrichtung aus einem Planrost oder Gitterwerk *A*, welches auf einem rahmenartigen Träger montirt ist und eine Lage *B* von Holzstäben oder Stücken trägt, deren Form, Beschaffenheit und Vorbereitung beliebig sein kann. Diese Holzstäbe sind so nebeneinander gelegt, dass kleine Zwischenräume frei bleiben. Darüber wird eine zweite Lage *C* von eben solchen Holzstücken angeordnet, welche sich mit jenen der

Lage *B* im rechten oder einem beliebigen anderen Winkel kreuzen. Die dritte Lage *D* wird wie die erste verlegt oder vortheilhaft so angebracht, dass die Dampfströme, welche die ersten beiden Lagen passirt haben, von ihrer Richtung abgelenkt werden. Die weiteren Lagen werden in

Fig. 173.

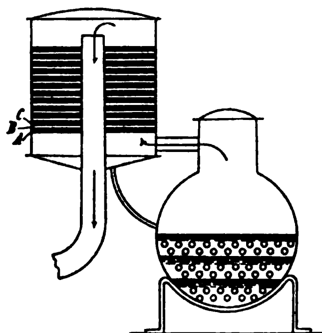


Fig. 174.

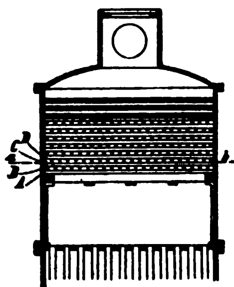
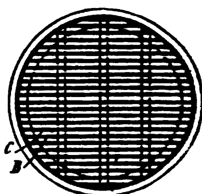


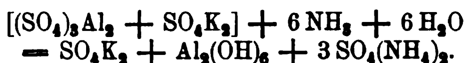
Fig. 175.



derselben Weise angeordnet wie die ersten drei. Die Gesammthöhe aller übereinander gelegten Holzlagen ist ebenso variabel, wie der Abstand der Stäbe von einander, während die Dicke der einzelnen Lagen von diesem Abstande abhängig ist. Sämmtliche übereinandergesetzte Lagen können in mehrere Gruppen getheilt und die Lagen jeder Gruppe miteinander verbunden werden, um die Montirung der Vorrichtung zu erleichtern und leicht einen etwa nöthigen Durchgang herstellen zu können. — Zufolge dieser Anordnung bleibt die Geschwindigkeit der Dämpfe während ihres Durchganges eine geringe; die Dämpfe werden gezwungen, eine sehr grosse Zahl von Kanälen zu durchziehen und daher in dünne Schichten getheilt, welche einer grossen Oberflächenwirkung ausgesetzt werden. Die mit dem Holz in Berührung kommenden Dämpfe setzen die mitgerissenen Theilchen ab, welche sich miteinander vereinigen und zufolge ihres Gewichtes herab in die Verdampfungszone fliessen. Die an den Holzstücken abgesetzten Tropfen können aber wegen der geringen Geschwindigkeit der Dämpfe von diesen nicht mehr mitgerissen werden. Es findet also weder eine Condensation noch ein Verlust an Zucker statt.

Verdampfung. J. Curin (Oesterr. Zucker. 1896, *19) empfiehlt bei einem Vierkörperapparat den ersten in drei Apparate zu zerlegen.

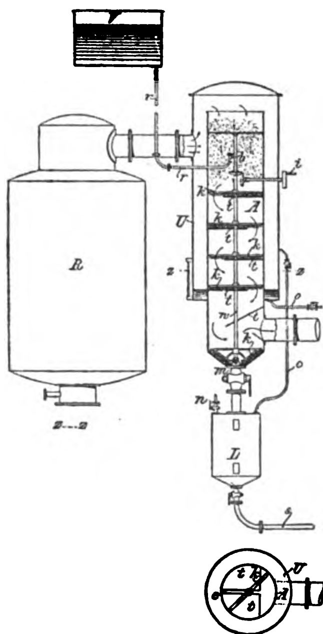
Beseitigung des schädlichen Einflusses des Ammoniaks in den Verdampfstationen der Zuckerfabriken. Nach F. Sixta und J. Hudec (D. R. P. Nr. 84838) wird zur Entfernung des Ammoniaks aus den Brüdendämpfen Alaunlösung verwendet, wobei sich neben Ammoniumsulfat auch Aluminiumhydrat und Kaliumsulfat bildet:



$$[(SO_4)_3Al_2 + SO_4K_2] + 6\,NH_3 + 6\,H_2O$$
$$= SO_4K_2 + Al_2(OH)_6 + 3\,SO_4(NH_4)_2.$$

Der Apparat wird in die Brüdenleitung zwischen je zwei Verdampfkörper *R* (Fig. 176) eingeschaltet und besteht aus einem Apparat *A*, in welchem Teller *t* so angeordnet sind, dass die Brüdendämpfe einen schlangenförmigen, durch die Pfeile angedeuteten Weg durch das Gefäss *A* nehmen müssen. Diese Teller *t* dürfen die Brüdendämpfe nicht hemmen, sowie ihren Druck und ihre Temperatur nicht erniedrigen. Ueber dem obersten Teller ist ein Zerstäuber *b* für die Alaunlösung angeordnet; die Teller selbst besitzen ausser dem Durchlass für die Brüdendämpfe einen Schlitz *e*. Ueber den Tellern befinden sich Bürsten *k*, welche auf der Welle *w* sitzen und durch die Kegelräder und eine Kurbel *i* gedreht werden können. In dem Boden des Gefässes *A* kann ebenfalls eine Bürste angebracht werden, und es schliesst sich an diesen Boden ein mit Rohrleitungen *c s* und Hähnen *m n* versehenes Sammelgefäss *L* an. Das Gefäss *U*, welches über den eigentlichen Apparat gestülpt ist, fällt fort, falls sich in der Brüdenleitung über den Verdampfkörpern schon besondere Uebersteiger befinden; man deckt alsdann das Gefäss *A* oben ab und leitet die Brüdendämpfe direct in dasselbe ein. Die Brüdendämpfe strömen aus dem ersten Verdampfkörper *R* durch die Brüdenleitung in das Gefäss *U*, wobei die mitgerissenen Safttheilchen, an die Wandungen des Apparates *A* stossend, sich niederschlagen und am Boden des Gefässes *U* ansammeln, um von da durch Rohr *o* in den weiteren Verdampfkörper abgezogen zu werden. Die Brüdendämpfe gelangen nun in den Apparat *A* und kommen dabei mit kalt gesättigter Alaunlösung in Berührung, welche aus dem Reservoir *V* durch das Rohr *r* zugeleitet und durch den Zerstäuber *b* fein vertheilt wird. Durch die Wirkung des Ammoniaks wird Alaun zersetzt und zwar bildet sich Ammoniumsulfat, Aluminiumhydrat und Kaliumsulfat, wobei die Sulfate in Lösung herabrieseln, während das Aluminiumhydrat sich auf dem obersten Teller *t* niederschlägt und in Folge der weiteren Wirkung des Ammoniaks grobkörnig wird; die unteren Teller *t* dienen zu dem Zwecke, den etwa noch nicht zersetzten Alaun zu zersetzen. Das Aluminiumhydrat darf nicht zu lange auf den Tellern liegen bleiben; es wird daher durch die Bürsten *k*

Fig. 176.



von Zeit zu Zeit herabgeworfen und sammelt sich mit der Lösung der Sulfate am Boden des Apparates *A*. Durch einen Hahn *m* werden die Zersetzungsproducte aus dem Apparat *A* in das Sammelgefäss *L* abgelassen, und da in beiden Gefässen ungleicher Druck herrscht, so wird vor dem Einlassen der Zersetzungsproducte in das Gefäss *L* der Druck durch ein Rohr *c* ausgeglichen. Das Gemisch der Producte im Sammelgefäss *L* wird durch das Rohr *s* in unterhalb angeordnete Klär- und Filtergefässe abgelassen, wobei Hahn *n* geöffnet werden muss. In den Klär- und Filtergefässen setzt sich das Aluminiumhydrat ab, während die klaren Lösungen von Kaliumsulfat und Ammoniumsulfat zum Abdampfen in andere Apparate abgeführt werden.

Ammoniak in Zuckerfabriken. Von L. Jesser (D. Zucker. 1896, 1715) wurden, um die Diffundirarbeit der Ammoniak abspaltenden Körper zu beantworten, einzelnen Gefässen einer 14gliederigen Diffusionsbatterie Saftproben entnommen und dieselben mit einem Zusatz von 20 cc Normalnatronlauge zu 100 cc Saft destillirt. Nachdem 50 cc übergegangen waren, wurden 50 cc Wasser zugesetzt, dieselbe Menge abdestillirt und diese Operation ein drittes Mal wiederholt. Die Fractionen wurden einzeln titrirt. Die Säfte wurden den Gefässen 14, 12, 10 und 5 entnommen. Auf 2 ging Wasser, von 14 wurde Diffusionssaft abgetrieben.

Zusammensetzung der Säfte:

Gefäss	Polarisation	° Saccharose	Quotient
14	11,3	13,2	85,7
12	10,8	12,8	84,5
10	6,3	8,0	79,0
5	2,4	3,2	75,0

100 cc der einzelnen Säfte entwickelten mit 20 cc Normalnatronlauge folgende Mengen Ammoniak (ber. auf Stickstoff):

Fraction	Gefäss 14	12	10	5
1	0,0171 g	0,0151 g	0,0099 g	0,0056 g
2	0,0025	0,0027	0,0028	0,0021
3	0,0011	0,0009	0,0009	0,0007
	0,0207	0,0192	0,0136	0,0084

Das aus den Säften entwickelte Ammoniak nimmt von Gefäss zu Gefäss zu. Wäre nun ein nennenswerther Theil des Ammoniaks als Ammonsalze im Safte vorhanden, so müssten dieselben in den jüngsten Theilen der Batterie in den Saft übergehen. Diese Stoffe diffundiren aber nur langsam und es ist schon deshalb wahrscheinlich, dass das Ammoniak in gebundener Form vorhanden ist und erst durch die Einwirkung der Alkalien auf die organischen Stickstoffverbindungen freigemacht wird. Es wurden nun zu je 100 cc Diffusionssaft 1, 4, 10, 20 cc Normalnatronlauge zugegeben und destillirt. Es wurden gefunden:

Laugezusatz	1 cc	4 cc	10 cc	20 cc
entsprechend NaOH	0,04 g	0,154 g	0,363 g	0,66 g

Fraction					
1	0,00646	0,0070	0,0108	0,0176	g Stickstoff
2	0,0018	0,0021	0,0017	0,0018	„
3	0,0007	0,0008	0,0008	0,0007	„
In 100 cc Saft:	0,0089	0,0099	0,0133	0,0201	g Stickstoff

Die Menge des entwickelten Ammoniaks nimmt mit der Vermehrung des Alkalizusatzes zu. Es ist dasselbe deshalb in Verbindungsformen in den Diffusionssäften enthalten, die gegen die Einwirkung von Alkalien verschieden widerstandsfähig sind. Obigem Diffusionssaft wurde im Grossbetrieb 2,5 Proc. Trockenkalk zugegeben. Vor der Kalkzugabe betrug die Temperatur des Saftes 70⁰, die Dauer der Scheidung bis zur beginnenden Saturation 12 Minuten. Nach dieser Zeit wurde auch die Probe genommen. Die geschiedenen Säfte wurden rasch filtrirt, mit Essigsäure gegen Phenolphtaleïn neutral gemacht und 100 cc Saft mit 1, 4, 10, 20 cc $^1/_1$ Natronlauge destillirt. Es wurden in 3 Fractionen gefunden: In 100 cc Saft:

$^1/_1$ n. Natronlauge	1°	4°	10°	20°
g Stickstoff im Diffusionssaft	0,0089	0,0099	0,0133	0,0201
„ im Scheidesaft	0,0119	0,0124	0,0149	0,0161

Von dem diesem Safte entsprechenden Scheideschlamm wurden 20 g in Essigsäure gelöst, mit Kalkmilch neutralisirt und unter Zusatz von 20 cc norm. Aetznatronlauge destillirt; gefunden: 0,002 Proc. Stickstoff. Auf den Saturationssaft bezogen, entspricht dies bei 10 Proc. Schlamm 0,0001 Proc. Stickstoff. Die Ammoniak abspaltenden Körper sind somit in alkalischen Lösungen löslich und werden durch die Scheidung nicht zur Abscheidung gebracht. — Die Zusammensetzung der Saturationssäfte ist denen der Scheidesäfte analog, nur ist hier der Einfluss der Lauge auf die Menge des ausgeschiedenen Ammoniaks eine noch geringere. So zeigte Scheidesaft von der Kalkmilchscheidung, der entsprechende Saturationssaft und Schlamm folgende Stickstoffmengen, die aus 100 cc Saft als Ammoniak zur Abscheidung kamen.

$^1/_1$ Lauge:	1 cc	4 cc	10 cc	20 cc
g Stickstoff im Scheidesaft	0,0062	0,0074	0,0088	0,0122
„ im Saturationssaft	0,0072	0,0082	0,0095	0,0100
Schlamm 100 g	—	—	—	0,0028

Die Zersetzung dieser Körper schreitet während der Saturation weiter fort, wobei wieder Ammoniak entweicht. Im weiteren Verlaufe der Fabrikation verliert der Saft stets Ammoniak, so dass die Füllmasse schon sehr wenig davon enthält. Dies betrifft jedoch nur jene Stickstoffverbindungen, die leicht zersetzbar sind bez. das im Safte enthaltene freie Ammoniak selbst. Die schwer zersetzlichen Stickstoffverbindungen jedoch bleiben im Saft. — Es wurden Saft der ersten und dritten Saturation, dann Dicksaft und Füllmasse, die auf die Concentration des Saturationssaftes gebracht wurden, in 3 Fractionen destillirt. Die Säfte wurden durch entsprechenden Zusatz von halbnormal Natronlauge auf die Alkalität des Saftes der ersten Saturation gebracht, die 0,103 g CaO

in 100 cc betrug. 100 cc der Saturationssäfte bez. des verdünnten Dicksaftes und der Füllmasse hatten eine Alkalität von:

	I. Satur.	II. Satur.	Dicksaft	Füllmasse	
Alkalität CaO	0,103	0,0304	0,0162	0,0103	
destillirt mit CaO	0,103 g	0,103 g	0,103 g	0,103 g	
Fraction					
1	0,0092	0,0050	0,0030	0,0030 g	Stickstoff
2	0,0035	0,0031	0,0020	0,0020	„
3	0,0015	0,0017	0,0010	0,0010	„

Bis zum Dicksaft ist somit das leicht austreibbare Ammoniak verschwunden und die schwer zersetzlichen Formen sind bis zur Füllmasse hinein unverändert. Es folgt daraus, dass die Aufschliessung der Stickstoffverbindungen vorwiegend bei der Scheidung erfolgt, da dann die Umsetzungsbedingungen dieser Stoffe nicht mehr vorhanden sind. Die in den Säften der einzelnen Stationen enthaltenen Ammoniakmengen sind abhängig von der Einrichtung und der Arbeitsweise der Fabrik. Je länger die Dauer der Scheidung und der Saturation, der Saftweg und je höher die Temperaturen sind, desto ärmer wird der Dünnsaft an Ammoniak sein und desto mehr werden die Verdampfapparate entlastet.

Berechnung der Grösse der Verdampfkörper bespricht T. Matousek (Oesterr. Zucker. 1896, 362).

Beobachtungen beim Saftkochen. Nach J. Curin (Oesterr. Zucker. 1896, 176) übt die Flüssigkeitssäule keinen Einfluss auf den Siedepunkt der unteren Schichten der siedenden Flüssigkeit aus. — Jelinek (Z. Böhmen 20, 395) macht Bemerkungen dazu.

Kornbildung im Vacuum bespricht O. Vibrans (D. Zucker. 1896, 1342). Nachdem der Saft eingezogen ist, wird derselbe durch Verdampfen vom Wasser befreit, es tritt dann der Zeitpunkt ein, wo der Inhalt im Vacuum so weit concentrirt ist, dass die bekannte Fadenprobe sich zeigt; geübte Kocher erkennen diese Erscheinung auch an dem träge an dem Schauglase herabfliessenden Syrup, nun erfolgt das Nachziehen von frischem Dicksaft. Beim Kochen auf grobes Korn bildet man bekanntlich das Korn nicht beim erstmaligen Nachziehen, sondern wiederholt letzteres 4- bis 8- bis 10mal und kocht die Probe immer wieder heran, bis schliesslich die ersten Krystalle sichtbar werden. Dass bei der ganzen Arbeit des Kornbildens und der Weiterverarbeitung des Sudes von der Fertigkeit des Kochers viel abhängt, ist bekannt, es sind in der Praxis vielfache Abarten entstanden, die den localen Verhältnissen angepasst sind; so wird erwähnt, dass zuverlässige Kocher, welche die Dampfspannung, Ventilgrösse und Ventilöffnungen am Vacuum genau ausprobirt haben, den Eingangshahn so stellen, dass fortwährend kleine Mengen des Dicksaftes zum Einziehen gelangen (sobald die Kornbildung vorüber ist), die durch die entsprechende Ventilstellung des Dampfes wieder gleichmässig verdampft werden. — Wenn man nachzieht, so tritt ein energisches Aufwallen des Inhaltes des Vacuum ein und die ganze Masse wird heftig erschüttert. Durch die Erschütterung allein werden

aber die Krystalle nicht so ausgeschieden, wie sie sollen, sondern es wirkt die Temperatur des Dicksaftes, welcher eingezogen wird, abkühlend an den Berührungsstellen. Wenn durch Erschütterung allein die Krystalle entständen, so könnte man die Menge Dicksaft nach und nach in das Vacuum einziehen, eindampfen bis zur Fadenprobe und dann Luft durchziehen; Krystalle würden hierdurch zwar auch entstehen, da der Aggregatzustand der übersättigten Zuckerlösung sich durch die Erschütterung und Abkühlung durch das Einziehen der Luft ändern würde, das Endresultat, was der Kocher das Herauskochen des Zuckers aus dem Einzuge nennt, würde jedoch in verminderter Ausbeute an Zucker aus der Füllmasse bestehen und der Zucker selbst würde als feinkörnige, sehr unregelmässige Waare auftreten. — Dass Abkühlung beim Einziehen stattfindet, zeigt der Rückgang der Temperatur um 2 bis 4°. Aber selbst wenn man den Dicksaft, welcher eingezogen wird, auf derselben Temperatur von beispielsweise 64 bis 65°, wie diese im Vacuum ist, hält, so ist nach dem Einziehen doch ein Temperaturrückgang zu verzeichnen, weil der stark eingekochte Syrup im Vacuum einen anderen Siedepunkt hat als der eingezogene Dicksaft. Der Syrup im Vacuum siedet, unter Luftleere, bei 65°, der eingezogene Dicksaft von 65° nicht, weil er unter gewöhnlichem Luftdruck stand, der Siedepunktausgleich bei den Flüssigkeiten hat also zunächst eine Abkühlung zur Folge, aber durch die Abkühlung ändern sich die Lösungsverhältnisse, denn den bei einer Temperatur von 65° gelösten Zuckerkrystallen wird die Wärme entzogen, welche nöthig war, um den Syrup übersättigt zu erhalten, und die Krystalle scheiden sich aus. — Einer näheren Untersuchung bleibt es überlassen, ob in dem eingedampften und durch mehrmalige Zuzüge bis zur leichteren oder schwereren Probe verdampften Dicksafte bereits mikroskopische Krystalle entstehen, die wegen ihres geringen Raumumfanges die Homogeneïtät des eingedampften Saftes nicht beeinflussen; denn wenn sichtbare Krystalle entstanden sind, so ändert sich der physikalische Zustand des Vacuuminhaltes, dem Safte ist Zucker in Form von Krystallen entzogen, der diese umgebende Saft ist zuckerärmer, daher auch dünnflüssiger geworden, und da die Krystallisation zugleich ein Mittel zur Reinigung von Salzlösungen ist, so bleiben die Zuckerkrystalle von einer nicht zuckerreichen Flüssigkeit umspült. Diese vermischt sich mit dem eingezogenen Dicksafte. Im weiteren Verlaufe des Kochens kann das Stadium der Fadenprobe aus dem angeführten Grunde des verschiedenen specifischen Gewichtes von Zuckerkrystallen und Syrup nicht wiederholt werden, man hilft sich, wie bekannt, zur Erkennung der Probe des Herankochens, durch Beobachtung des Ablaufens des Syrups von den gebildeten Zuckerkrystallen. Wenn sich nun der Kocher bemüht, durch ruhiges Sieden der Zuckermasse aus den weiter folgenden Auszügen die vorhandenen Zuckerkrystalle zu vergrössern, so ändert sich doch mit jeder Entnahme von Zucker aus dem Nachzuge die Zusammensetzung des die Krystalle umspülenden Syrups, derselbe wird immer an Nichtzucker reicher. Diese Vorgänge wiederholen sich nach jedesmaligem

Einziehen, die Flüssigkeit gibt, gehindert durch Colloidsubstanzen, immer schwieriger krystallisirbaren Zucker ab, das Korn wächst langsam und unregelmässig; es lässt sich dies besonders dann beobachten, wenn während des Kochens ein Dicksaft verschlechterter Zusammensetzung von den Filtern oder Dicksaftpressen abläuft, denn in der Regel arbeitet man in Rohzuckerfabriken so, dass nicht der ganze Dicksaft, der zu einem Sude erforderlich ist, vorräthig gehalten wird, sondern dass dieser während des Kornkochens noch theilweise producirt wird; die zu einem Sude zu verarbeitende Menge Dicksaft wird empirisch bemessen durch Zolle oder Centimeter, die für die Entnahme des Dicksaftes aus dem Dicksaftkasten berechnet sind. Durch diese verlangsamte Krystallisation wird aber auch die Grösse des Kornes beeinflusst. — Selbst bei grösserer Aufmerksamkeit des geübten Kochers ist es nicht zu vermeiden, dass von dem Vacuuminhalte Theilchen an die oberen, vom Safte nicht berührten Wandungen des Vacuums spritzen, die Verdampfung dieser Tropfen erfolgt, da sie grössere Oberfläche bieten, rascher, der Zucker kann nicht gelöst bleiben und Ausscheidung desselben, sowie Abspülen durch neuen Saft erfolgt; dieser Zucker wird, da der Syrup im Vacuum übersättigt ist, nicht wieder gelöst und durch neue Einzüge krystallisirt an diese Theilchen der Zucker an. Man kann annehmen, dass sich dieser Vorgang häufiger und in verschiedenen Zeiten wiederholt. Je weiter aber der Sud vorgeschritten ist, je mehr sich derselbe seinem Ende nähert, desto weniger Zeit bleibt, dass die vorhandenen Zuckerkrystalle wachsen, und daher wird das Endresultat immer Korn von verschiedener Grösse bleiben! — Wenn man die einzelnen Nach- oder Einzüge in das Vacuum auf 1 bis 2 Proc. des zu verkochenden Dicksaftes annimmt, so werden die letzten Nachzüge, die meist geringer bemessen werden, bevor abgekocht wird, in eine Masse treten, die mit Zuckerkrystallen angefüllt ist und sich träge bewegt. Die Vertheilung des Dicksaftes in dieser Masse geht viel langsamer vor sich, als im ersten Stadium des Kornkochens, wenn aber der Dicksaft eingezogen ist, so beginnt das überschüssige Wasser zu verdampfen; aus der Nachzugmenge wird von den nächst umgebenden Zuckerkrystallen der krystallisirbare Zucker durch Flächenattraction angezogen, die Krystalle wachsen, aber da der Einzug nicht hinreichte, um an alle vorhandenen Krystalle Zucker abzugeben, so findet die Vergrösserung des Kornes nur vereinzelt statt, wodurch wiederum ungleichmässiges Wachsen und Verschiedenartigkeit der Korngrösse bewirkt wird! — Bei der Entstehung des Kornes leitet man die Arbeit oft so, dass anfangs nur wenig Korn sichtbar wird und dass bei späterem Zunehmen weiteres Korn zum Ausscheiden gelangt. Hier wird das erst gebildete Korn längere Zeit zur Ausbildung haben, als das bei späteren Einzügen entstandene, selbst wenn diese Einzüge in die erste Periode der Kornbildung fallen, und dadurch wird Korn verschiedener Grösse auftreten. — Nimmt man an, dass das Wachsen der Krystalle hauptsächlich durch Flächenattraction an vorhandenen Krystallindividuen stattfindet, so bleibt es nicht ausgeschlossen, dass der Kornbildung selbst eine

Art freier Diffusion von Flüssigkeiten vorangeht, verbunden mit einer Art Diffusion durch Colloidsubstanz, wie der grösste Theil des Nichtzuckers von Rohzuckersäften betrachtet werden kann. Denkt man sich den Syrup im Vacuum bis zur Fadenprobe verdampft und es wird eine specifisch leichtere Zuckerlösung eingezogen, wie dies in Wirklichkeit der Fall ist, so würde zunächst die Bedingung, unter welcher die freie Diffusion von Flüssigkeiten vor sich geht, nämlich eine Schichtung von zwei mit einander mischbaren Flüssigkeiten, wovon die leichte über der schwereren sich befindet, erfüllt sein. Man kann sich nun weiter denken, dass durch die Molecularkraft, welche 2 Mol. Zucker in einer Lösung auf einander ausüben, die Bewegung und das Anprallen dieser beiden Mol. stattfindet, wodurch ein Krystall entsteht, welcher eine durch das Wesen der den Körper zusammensetzenden Substanz bedingte regelmässige Gestalt besitzt. Unterbrochen wird dieser Vorgang, wenn der Austausch der Zuckermolecüle vollendet ist und das erste Korn sich gebildet hat. Der Vorgang des Wachsthums der Krystalle wird dann von einem bestimmten Gesetz der Symmetrie beherrscht, welchem alle Krystallpolyëder unterworfen sind.

Förderung der Krystallisation von Zuckermassen. Wird nach P. Degener und W. Greiner (D. R. P. Nr. 85072) ein Gefäss mit einer Zuckerfüllmasse angefüllt, wie sie die Kochapparate verlässt, d. h. in einem Zustande gleicher Concentration und gleichmässiger Vertheilung der Krystalle, so tritt, wenn nicht ein mechanisches Mittel oder die Herbeiführung der Schwerflüssigkeit, z. B. durch Abkühlung hindernd in den Weg tritt, ein Setzen der schon vorhandenen Krystalle ein, und zwar werden sich die von vornherein in der Nähe des Bodens befindlichen und die schwereren Krystalle am tiefsten und am dichtesten ablagern. Ist diese Scheidung vollendet, so ist für die oben geschichtete krystallfreie oder wenigstens krystallarme Masse keine Gelegenheit mehr geboten, ihren krystallisirbaren Inhalt an die vorhandenen Krystalle zu deren Vergrösserung abzugeben. Daher können die gesenkten Krystalle nicht mehr wachsen, und die oberen Schichten müssen in ihrem Zustande der Sättigung verharren. Wird das Gefäss mit seiner ausgeschiedenen Masse um 180° gewendet, so tritt eine Rückbewegung der abgelagerten Krystalle durch die Lösung hindurch ein, wobei die Sättigung der früher oben, jetzt unten geschichteten Masse abnimmt und natürlich ein Wachsen der vorhandenen Krystalle stattfindet. Hierbei werden die Krystalle nicht gewaltsam aus ihrer unmittelbaren Umschichtung gelöst, sondern diese Umschichtungen bereichern sich durch Diffusion aus der durchzogenen Masse, das wieder ergänzend, was sie an die eingeschlossenen Krystalle abgegeben haben. Eine Abkühlung der Masse ist nach Möglichkeit zu vermeiden, weil durch Wärmeabgabe ein Steiferwerden der Masse eintritt, welches die freie Bewegung der Molecüle unter sich nur erschweren würde. Um ein gewaltsames Ablösen der Krystalle beim Wenden des Apparates zu vermeiden, ist es nöthig, denselben mit der Zuckermasse ganz anzufüllen. Um ferner den Krystallen ein Ab-

lagern in gleichmässiger Schicht zu ermöglichen und ihnen nach dem Wenden des Apparates einen möglichst langen und gleichen Weg durch die Zucker abgebende Flüssigkeit hindurch zu geben, sind Gefässe mit senkrechten Seitenwänden und möglichst flachem Boden bezw. Decke zu wählen.

Krystallisation des Zuckers aus unreinen Lösungen. P. Degener (D. Zucker. 1896, 773 u. 2149) hält es für wahrscheinlich, dass bei Temperaturen unter 95° im Innern der verkochenden Flüssigkeit und Heiztemperaturen nicht über 105° Uebersättigungen von Zuckerlösungen, welche zur Bildung von träge krystallisirendem Nachproduct führen, nicht mehr oder nur in geringem Maasse, entstehen. Kalisalze und Natriumnitrat wirken melassebildend, sollten daher bei der Düngung nicht zu reichlich verwendet werden.

Sudmaischen bespricht G. Pröber (D. Zucker. 1896, 193), — rotirende Maische mit Abflussöffnungen für den Syrup derselbe (D. R. P. Nr. 88958). Die auf Radkränzen mittels Rollen rotirende Trommel erhält zur Entleerung des Syrups nach der Maischung einer breiigen Krystallmasse auf der nach unten zu kehrenden Seite zwei weite Oeffnungen mit conischen Stöpseln, welche durch Schraubstangen bewegt werden. Die Stöpsel sind von Mänteln umschlossen, welche beim Heben der Stöpsel die in der Krystallmasse entstehenden Risse verdecken und dadurch das Abbröckeln von Krystallmasse verhindern.

Vorrichtung zur Unterstützung der Krystallisation von Zucker aus Zuckerlösungen oder Füllmassen von L. Fuchs (Oesterr. Zucker. 1896, 49). In ein Gefäss wird eine in beliebiger Weise wirkende Vorrichtung zum Heben von Flüssigkeit, z. B. eine Hebeschnecke, ein Paternosterwerk oder auch nur eine Art Kettenpumpe eingebaut, von solchen Abmessungen, dass sie nur einen kleineren Bruchtheil des ganzen Gefässinhaltes zu heben im Stande ist. Wird nun das Gefäss mit der Lösung gefüllt und beginnen sich die Krystalle am Boden abzulegen, so setzt man die Hebevorrichtung entweder dauernd oder zeitweise in langsamen Betrieb. Diese hebt von unten her die ihr zunächst liegenden Massen in die Höhe und wirft sie oben in die Masse des Gefässinhaltes zurück. Dadurch entsteht am Boden ein Nachfliessen der übrigen Lösungsflüssigkeit zur Hebeschnecke hin, und seitlich von der Hebeschnecke findet eine Abwärtsbewegung der Masse statt, so dass ein vollständiger Kreislauf, etwa wie beim Kochprocesse, entsteht, der beliebig unterbrochen und wieder hergestellt werden kann und in Folge der geringen Menge der jedesmal zu hebenden Masse einen nur geringen Arbeitsaufwand beansprucht.

Kochen und Krystallisiren der Nachproducte. Nach M. R. Sachs (D. Zucker. 1896, 1987) kocht man die Abläufe vom I. Product von 72 und mehr Reinheitsquotient wie die I. Füllmasse mit Hilfe der Einzüge auf Korn, und nachdem der Sud fertig gestellt ist, lässt man etwa die Hälfte davon in Maischen laufen, zu dem übrigen Theil aber, der im Apparate noch geblieben ist, gibt man neue Einzüge, kocht wieder,

lässt wieder einen Theil der gekochten Füllmasse in die Malaxeure ab und wiederholt dieses so lange, bis sich zwischen den alten Krystallen anfängt, Krystallmehl zu bilden, oder bis sich die Dampfschlangen so mit Zucker bedecken, dass die Transmission zu klein wird. (Vgl. Oesterr. Zucker. 1896, 812.) Bei Abläufen von minderer Qualität dauert das Kochen (bis zum vollständigen Entleeren des Apparates) 3 bis 5 Tage. Bei Verarbeitung von Abläufen von höheren Reinheitsquotienten muss man den Apparat öfter als jede 3 bis 5 Tage entleeren. — Die Abläufe vom I. Product werden in den Nachproductenapparat so eingezogen, wie sie bei den Centrifugen erhalten werden, und in den Einzügen muss der Ablauf eine um 2° höhere Temperatur besitzen, als die Masse im Apparate. Durch die so gekochte Füllmasse II. Products wurde im Apparate selbst Füllmasse erhalten, die 34 Proc. schönen gelben Zucker ergab, und wovon der Ablauf um 8 bis 10 Reinheitsgrade niedriger war, als der der Füllmasse selbst. Es kommt aber bei dieser Arbeitsweise (bei Benutzung von Malaxeuren) nicht darauf an, gleich nach dem Entleeren viele Krystalle zu erhalten, sondern darauf, dass sich möglichst viele Kleinkrystalle bilden, die sich weiter in den Maischen vergrössern. Falls sich bei dem ersten und zweiten Entleeren noch keine Krystalle zeigen sollten, so werden sie sich bei dem weiteren Kochen bilden, und dieses Kochen mit Einzügen wirkt so, dass sogar bei einer sehr kleinen Menge von Krystallen in der herausgelassenen Füllmasse diese in den Malaxeuren während 4 bis 8 Tagen vollständig auskrystallisirt.

Die Arbeit mit den Huch'schen Kochmaischen wird von Broniewski (D. Zucker. 1896, 2025 u. 2234) empfohlen.

Die Graufärbung des Rohzuckers beobachtete A. Herzfeld (Z. Zucker. 1896, gef. einges. Sonderabdr.) in verschiedenen Zuckerfabriken. Beachtenswerth ist, dass diese Fabriken sämmtlich Trockenscheidung betrieben, welche aber bald aus diesem, bald aus jenem Grunde nicht so wie es sein soll, durchgeführt werden konnte. Vor allem konnte der Saft nicht regelmässig so hoch vorgewärmt werden, wie es für eine gute Trockenscheidung unbedingt erforderlich ist und es fehlte in den Löschstationen gänzlich an einem mechanischen Rührwerk, was ein ebenso schwerer Fehler als der erstgenannte ist. Die Saturation hingegen wurde offenbar allerorts tadellos gehandhabt, so dass die Löslichkeit der Eisenoxydul- und -oxydsalze in ungenügend saturirten Säften nicht eingetreten war, also auch nicht die Ursache der Färbung sein konnte (J. 1895, 823). In den Fabriken benutzte man als Indicator für die Dünnsaftalkalitätsbestimmungen Phenolphtaleïn, die Abläufe dagegen titrirte man mit Rosolsäure, die Alkalität des Rohzuckers wurde in der regelmässigen Betriebscontrole überhaupt nicht festgestellt. — Es ergab sich alsbald, dass die grauen oder rothgrauen Zucker ohne Ausnahme phenolphtaleïnsauer waren, es ergab sich ferner, dass sobald phenolphtaleïnalkalische Zucker hergestellt wurden, die Graufärbung verschwand und einem gesunden Farbenton Platz machte, so dass der Zucker im Handel nicht mehr beanstandet wurde. Es ist daher davor

zu warnen, die Alkalität der Abläufe mit Rosolsäure zu bestimmen. Herzfeld hat Syrupe von mehr als 0,1 Rosolsäurealkalität unter den Händen gehabt, welche trotzdem phenolphtaleïnsauer waren und beim Erhitzen zunehmende Inversion zeigten. Bei sehr starker Verdünnung der Syrupe mit neutralem Wasser, welches man zuvor mit Phenolphtaleïn und Natronlauge bis zur beginnenden Rothfärbung versetzt hatte, kann man bei Tages-, elektrischem oder Gasglühlicht auch die Alkalität der Melassen bestimmen. Hingegen führt es zu argen Täuschungen, wenn der Chemiker, lediglich weil der Farbenumschlag bei Lampenlicht leichter zu erkennen ist, zur Rosolsäure zurückgreift. Es ist aber in Fabriken mit mangelhafter Scheidestation häufig durchaus nicht leicht, phenolphtaleïnalkalische Füllmassen zu erhalten, da der Alkalitätsverlust während der Verdampfung um so grösser ist, je weniger vollständig die ursprüngliche Scheidung verlaufen war. In Folge dessen erhält man schliesslich nur rosolsäurealkalische, aber phenolphtaleïnsaure Dicksäfte und Füllmassen. Der Saft nimmt, sobald die Phenolphtaleïnalkalität verloren gegangen ist, die Fähigkeit an, Eisenoxyd oder -oxydul aus den Apparatentheilen zu lösen. In sämmtlichen graugefärbten Zuckern wurden wiederum abnorme Eisenmengen nachgewiesen, dieselben stammten aber nicht aus den Anfangsstationen, sondern waren erst bei Dicksaftconsistenz von dem phenolphtaleïnsauren Saft aufgenommen worden. Graue Zucker nehmen einen zwar nicht tadellosen, aber doch unverfänglichen und nicht auffälligen Farbenton an, sobald dieselben phenolphtaleïnalkalisch gemacht werden. Es ergibt sich daraus, dass man einen grauen Sud noch leidlich corrigiren kann, wenn man ihn für das Centrifugiren mit stark alkalischem Ablauf anmaischt, oder damit in der Centrifuge nachdeckt. Selbstverständlich muss man hier wiederum Phenolphtaleïnalkalität nehmen, und dieselbe, wenn nöthig, künstlich durch Zugabe von Kalkmilch oder Natronlauge erhöhen. Herzfeld hat ganz graue, auch invertzuckerhaltige Zucker durch Nachdecken mit stark alkalischen Syrupen in schön goldgelbe Waare von verhältnissmässig recht befriedigendem Glanz verwandelt. Beim Lagern wurde das Aussehen des so behandelten Zuckers in den ersten Tagen sogar immer besser, in dem Maasse, als das Alkali des Zusatzsyrups seine Wirkung äusserte. — In einer Fabrik wurde die Beobachtung gemacht, dass der graue Ton des Zuckers nicht sofort auftrat, sondern sich erst ausbildete, nachdem der Zucker auf dem Boden aufgeschüttet war, und zwar wurde nur der Zucker im Innern des Haufens unansehnlich und dunkler, während die Schichten an der Oberfläche unverändert blieben. Auch diese Erscheinung verschwand mit Einhalten der Phenolphtaleïnalkalität. Sie ist in erster Linie darauf zurückzuführen, dass in der Fabrik der Zucker nicht genügend gekühlt werden konnte, sondern warm eingelagert werden musste. Dabei hat eine Zersetzung der vorhandenen sehr geringen Invertzuckermengen unter Bildung der gefärbten Producte stattgefunden. Um das Verhalten des glucin- und apoglucinsauren Eisenoxyd- und -oxyduls bei der Saturation mit Kohlensäure oder schwef-

liger Säure zu untersuchen, wurde Diffusionssaft hergestellt, welcher 12,5° Brix und 10,1 Pol. zeigte. Mit diesem Saft wurden folgende Scheideversuche vorgenommen: I. Der Saft wurde mit 2 Proc. Kalk (gebranntem Marmor) trocken bei 85° geschieden. II. Derselbe Saft wurde mit derselben Kalkmenge und bei der nämlichen Temperatur geschieden, nachdem er kurz zuvor mit 0,1 Proc. Invertzucker und 0,1 Proc. Eisenoxydsalz (als -chlorid) versetzt worden war. III. wurde gleichfalls wie I behandelt, zuvor aber 0,1 Proc. Invertzucker und 0,1 Eisenoxydul (als -sulfat) zugesetzt. — Nach der ersten Saturation, welche bei allen 3 Versuchen mit Kohlensäure bei 70° gleichmässig bis auf 0,1 Phenolphtaleïnalkalität geführt wurde, enthielten die Filtrate sämmtlich noch Eisenoxyd beziehentlich -oxydul. Trotzdem die Kohlensäure wie üblich mit Luft auf 30 Proc. Gehalt verdünnt war, hatte der zugeführte Sauerstoff das gelöste Oxydul nicht merklich verändert. Für die zweite Saturation wurde die Saftmenge vor jedem Versuch in zwei Theile getheilt. Nach Zusatz von 0,1 Proc. Kalk als Milch wurde die eine Hälfte der Flüssigkeiten mit Kohlensäure, die andere mit schwefliger Säure saturirt und in allen 6 Versuchen genau 0,02 Phenolphtaleïnalkalität hergestellt. Für die Schwefligsäuresaturation wurde selbstverständlich die Temperatur auf 90° und darüber gehalten. Schliesslich wurde ein Theil der mit schwefliger Säure erhaltenen eisenoxyd- und -oxydulhaltigen Säfte noch weiter mit demselben Gas saturirt, bis die Flüssigkeiten die Phenolphtaleïnalkalität verloren hatten. Die Säfte zeigten alsdann noch eine Rosolsäurealkalität von 0,05. — Nachstehende Zahlen wurden für den Eisengehalt der schwefelsauren Aschen der Säfte erhalten. Die Bestimmung des Eisens geschah colorimetrisch, indem die Asche stets mit der gleichen Menge verdünnter Salzsäure und etwas Salpetersäure aufgekocht und das Filtrat mit der gleichen Menge verdünnter Ferrocyankaliumlösung versetzt wurde. Die erhaltenen Färbungen wurden mit einer auf die nämliche Weise gewonnenen Normalscale verglichen.

Zusatz zum Saft	Art der 2. Saturation	Eisen in 100 cc
— —	CO_2 auf 0,02 Phenolphtaleïn	nicht nachzuweisen
— —	SO_2 „ 0,02 „	„ „
0,14 Invertz. + 0,1 Eisenoxyd	CO_2 „ 0,02 „	0,0002
0,1 „ + 0,1 „	SO_2 „ 0,02 „	0,00015
0,1 „ + 0,1 „	CO_2 „ 0,02 „	0,0001
0,1 „ + 0,1 „	SO_2 „ 0,02 „	0,0001
0,1 „ + 0,1 „	SO_2 „ 0,005 Rosolsäure	0,0004
0,1 „ + 0,1 „	SO_2 „ 0,005 „	0,0005

Bei Abwesenheit von Invertzucker war es also gelungen, den natürlichen Eisengehalt des Saftes so weit auszufällen, dass die colorimetrische Probe kein Eisen mehr anzeigte. Nach Zusatz von Invertzucker und Eisenoxyd wurde letzteres durch normale Kohlensäuresaturation fast vollständig, nämlich bis auf 0,0002 Proc., und noch besser durch normale Schwefligsäuresaturation ausgefällt, nämlich bis auf 0,00015 Proc. Das Oxydul wurde durch Normalbehandlung mit Kohlensäure

fast gänzlich, aber ebenso gut auch mit Schwefligsäure gefällt. Wurde aber die Saturation mit Schwefligsäure weiter getrieben, so löste sich das Eisen aus dem Schlamm wieder auf. Bei nur kurzer Berührung hatte sich in dem phenolphtaleïnsauren Saft, welcher jedoch noch 0,005 Rosolsäurealkalität zeigte, der Eisengehalt wiederum bei Oxydzusatz auf 0,0004, bei Oxydulzusatz auf 0,0005 erhöht. Man ersieht daraus, dass die Schwefligsäuresaturation bei Gegenwart von Eisenoxyd oder -oxydul entweder im Saft oder Schlamm, oder auch den Apparatentheilen leichter zu grauen Zuckern führen kann als Kohlensäuresaturation, wenn nur Rosolsäurealkalitäten gehalten werden. Rosolsäurealkalische Säfte, sofern sie phenolphtaleïnsauer sind, vermögen gefälltes Eisenoxyd oder -oxydul wieder aufzulösen. — Die Löslichkeit von Kalk in Zuckerlösung von 10 Vol.-Proc. a) beim directen Ablöschen, b) beim Zusatz des Kalkhydrat nach 5 Minuten Rühren ist:

Temperatur	Kalkalkalität Trockenscheidung	Kalkalkalität Nassscheidung
90°	0,20	0,15
80°	0,26	0,20
70°	0,40	0,25
60°	0,52	0,26

Trotz der Zunahme des Kalkgehaltes der Flüssigkeit mit Erniedrigung der Temperatur gelingt bekanntlich die Trockenscheidung im Betriebe gleichmässig nur gut, wenn man bei höherer Temperatur arbeitet. Die Gründe dafür sind noch nicht genügend klargelegt. Manche Kalksteine löschen sich auch unter 80° glatt zu einem feinen Pulver, mangelhafte Vertheilung des Kalkes bei niederer Temperatur kann also in diesen Fällen nicht nachtheilig gewirkt haben. Es müssen vielmehr die Nachtheile der niederen Temperatur theils in der mangelhaften Zersetzung der Amide, des Invertzuckers und der übrigen hier in Betracht kommenden Verbindungen gesucht werden, theils darin, dass die Operation längere Zeit in Anspruch nimmt, und dass die schädigende Wirkung des gelösten Kalkes, welche im Auflösen fällbarer Stoffe, wie Eiweiss und Pectin sich äussert, mehr eine Function der gelösten Kalkmenge und der Zeit als der Temperatur ist. Der Einfluss der Concentration kommt für Dünnsäfte nicht wesentlich in Betracht, viel mehr die Temperatur. Lamy (Sucr. ind. 11, 236) fand nach zweistündigem Rühren 10proc. Zuckerlösungen mit 1 bis 2 Proc. Kalk für 100 g der Lösung folgende Zahlen:

für 100°	0,155 CaO
70°	0,230
50°	0,530
30°	1,200
15°	2,150

Diese Werthe werden jedoch in der Praxis bei der nassen Scheidung niemals erreicht, da die Zeitdauer der Berührung nur wenige Minuten, niemals 3 Stunden beträgt, es löst sich dabei, wie schon früher gezeigt wurde, nur etwa 0,2 Proc. Kalk im Saft auf. Nachstehende Tabelle,

welche in der Weise gewonnen wurde, dass eine Lösung von 10 Proc. Zucker in 100 Raumtheilen mit 2 Proc. abgelöschten Kalk versetzt und allmählich unter Umrühren erkalten gelassen wurde, zeigt dies noch deutlicher:

10proc. Zuckerlösung mit 2 Proc. Kalk verrührt.

Zeitdauer des Rührens Minuten insgesammt	Temperatur	Kalkalkalität
5	100	0,15
10	90	0,18
15	80	0,22
30	70	0,27
50	60	0,40
65	50	0,50
85	40	0,65
90	30	0,76
120	15	0,98

Wie zu erwarten, blieben diese Werthe für niedere Temperaturen hinter den Lamy'schen weit zurück, weil die Zeitdauer des Rührens zu kurz gewesen war. — Um zu sehen, ob sich Kalksteine der Praxis in Bezug auf die bei der Trockenscheidung erzeugten Alkalitäten etwa wesentlich anders als der reine Marmor verhalten, wurden noch einige Parallelversuche mit 5 solchen Kalksteinen angestellt. Der benutzte Diffusionssaft hatte 11,5° Brix und 10,35 Pol. und wurde bei 85° zur Scheidung gebracht. Nach Eintritt derselben wurde noch 5 Minuten gerührt und dann die erste Probe filtrirt und titrirt, die folgenden nach 10, 15, 20 und 30 Minuten von Beendigung der Scheidung gerechnet. Die Temperatur wurde dabei möglichst auf 85° gehalten. Die Alkalitäten trocken geschiedener Säfte bei Benutzung verschiedener Kalksteine waren:

Nr.	Bezeichnung des Kalksteins	Eintritt der Scheidung nach Minuten	Alkalität des Saftes nach 5 Min.	10 Min.	15 Min.	20 Min.	30 Min.
1	Marmor	1,51	0,36	0,33	0,36	0,33	0,36
2	Heilbronn	3,18	0,29	0,30	0,32	0,32	0,32
3	Rübeland	2,40	0,21	0,32	0,38	0,30	0,38
4	Gogulin	4,12	0,28	0,32	0,38	0,37	0,38
5	Elm	3,38	0,46	0,42	0,42	0,42	0,42
6	Borne	2,21	0,21	0,30	0,32	0,30	0,36

Die Menge des in Lösung gehenden Kalkes ist also auch hier in allen Fällen viel höher, als bei Anwendung von Kalkhydrat bei der nämlichen Temperatur und löst sich von dem Kalk offenbar, je nachdem er sich mehr oder weniger feinpulverig ablöscht, theils etwas mehr, theils weniger in der gleichen Zeit als vom gebrannten Marmor. — Daraus ergibt sich, dass man aus den directen Alkalitätsbestimmungen in den filtrirten trocken geschiedenen Säften vor der Saturation ersehen kann, ob der Saft genügend vorgewärmt gewesen ist; je höher die Alkalität ausfällt, desto ungenügender war das Anwärmen. Es empfiehlt sich, eine derartige Controle im Grossbetriebe entweder regelmässig oder doch

zu Zeiten, wo der Verdacht unregelmässiger Arbeit in der Trockenscheidung besteht, vorzunehmen.

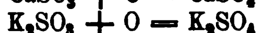
Die Ursache der starken Rückgänge der Rohzuckerbeschaffenheit bei längerem Lagern liegt nach E. O. v. Lippmann (D. Zucker. 1896, 1633) wesentlich in dem Mangel an Alkalität. Zum Theil kommen, und zwar in den letzten Jahren in immer wachsenden Mengen, Rohzucker zur Ablieferung, die schon zur Zeit des Verkaufs gar keine Alkalität besitzen oder sogar sauer reagiren; zum Theil wieder solche, die eine sehr geringe oder keine bleibende Alkalität haben. Was die ersteren betrifft, die also schon von Anfang an keine Alkalität zeigen oder schwach sauer sind, so ist es selbstverständlich, dass sie zu weiteren Zersetzungen der verschiedensten Art sehr geneigt sind. Namentlich sind es solche Rohzucker, welche der Invasion durch Bakterien, z. B. durch den Dextranpilz, ganz ausserordentlich ausgesetzt sind. Bei zu geringer und nicht bleibender Alkalität kommen hauptsächlich zwei Ursachen in Betracht. Die eine ist die Zersetzung ammoniakalischer also stickstoffhaltiger Bestandtheile, eine Erscheinung, die ja auch im Laufe der Rübenverarbeitung selbst häufig beobachtet wird, indem aus ungenügend gereinigten Säften während der weiteren Fabrikation Ammoniak abgespalten wird, wodurch die anscheinend vorhandene Alkalität verloren geht, ja die alkalische Reaction oft sogar nachträglich in eine saure umschlägt. (Vgl. S. 811.) — Eine zweite Ursache ist gegeben durch das Vorhandensein gewisser Schwefelverbindungen, herstammend aus Säften, die in fehlerhafter oder missbräuchlicher Weise mit schwefliger Säure behandelt worden sind. Es enthielten aus solchen Säften gewonnene Zucker in während der letzten Jahre immer wachsendem Maasse ausser den schwefligsauren Salzen und sogenannten Thiosulfaten, die zwar an und für sich schwach alkalisch reagiren, aber die Eigenschaft haben, bei längerem Lagern, durch Berührung mit der Luft und durch allmähliche Oxydation zum Theil in schwefelsaure Salze, zum Theil aber auch in schweflige Säure und in freien Schwefel überzugehen. Diese letzteren Producte bemächtigen sich des vorhandenen Alkalis, und indem z. B. aus einem Molecül der vorher vorhandenen thioschwefelsauren Salze mehrere Molecüle verschiedener Säuren entstehen, wird es leicht ersichtlich, dass das vorhandene Alkali, welches ursprünglich nur 1 Mol. Säure sättigte, nicht ausreichen kann, deren mehrere zu neutralisiren, wodurch dann die restliche Säure in freiem Zustande hervortritt und nun ihre verderblichen Wirkungen übt. Dass in der That die frischen Rohzucker solcher Art in ganz beträchtlicher Menge Thiosulfate u. dergl. enthalten, lässt sich nicht nur direct durch die bekannte chemische Reaction nachweisen, sondern äussert sich auch technisch in Form merkwürdiger Erscheinungen; so z. B. bildeten sich in der einen Fabrik gleich zu Anfang bei Verarbeitung derartiger Zucker Ablagerungen auf den Vacuum-Schlangen, die neben schwefelsauren Salzen noch bedeutende Antheile von Thiosulfaten, Sulfiten und freiem Schwefel enthielten, also diejenigen Zersetzungsproducte, die eben aus Thiosulfat gebildet werden. Diese nämlichen

Verbindungen haben sich in anderen Fabriken, die noch mit Filtration arbeiten, in sehr erheblichen Mengen sowohl auf der Knochenkohle als auch auf den Vacuum-Schlangen abgeschieden. — Alle die angeführten Ursachen, also die Invasion durch Spaltpilze, die Säurebildung in Folge Abspaltung von Ammoniak und Zersetzung stickstoffhaltiger Substanzen, und endlich die Säurebildung, in Folge Vernichtung anfänglich vorhandener Alkalität durch die Spaltung von Thiosulfaten u. dergl. bewirken nur die Schädigung der Rohzucker-Qualität, über welche die Raffinerieen im In- und Auslande zu klagen haben.

Rückgang der Alkalität in Rohzuckern. Nach O. Mittelstaedt (N. Rübenz. 1896, 243) enthalten aus mit Schwefligsäure behandelten Säften hergestellte Rohzucker neben schwefligsauren Salzen der Alkalien und des Calciums in den meisten Fällen unterschwefligsaure Salze und allem Anschein nach auch Verbindungen der sogenannten Polythionsäuren. Die Entstehung derselben lässt sich dadurch erklären, dass in Folge ungenügenden Sauerstoffzutritts in den Schwefelofen, oder in Folge einer zu raschen Bewegung des Gasstromes, wodurch dem Schwefel keine Zeit zur vollständigen Verbrennung gelassen wird, unverbrannte Schwefeltheilchen in die stark alkalischen Saturationssäfte gelangen. Bei der während des Lagerns der Rohzucker stattfindenden langsamen Oxydation gehen die schwefligsauren Salze in schwefelsaure über, wobei kein Zurückgehen der Alkalität stattfinden kann, da beide Säuren zweibasisch sind.

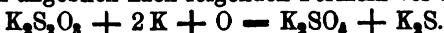


$$CaSO_3 + O = CaSO_4$$



$$K_2SO_3 + O = K_2SO_4$$

Die unterschwefligsauren Salze aber, sowie auch die der Polythionsäuren zerfallen bei der Oxydation in Schwefelsäure und Schwefel, bez. Schwefelsäure, schweflige Säure und Schwefel, welche letzteren Körper sich des im Ueberschuss vorhandenen Alkalis bemächtigen. Die Zersetzungen gehen angeblich nach folgenden Formeln vor sich:



$$K_2S_2O_3 + 2K + O = K_2SO_4 + K_2S.$$

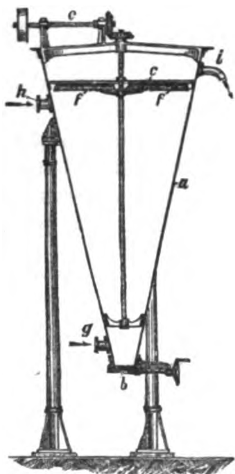
Aus 1 Mol. einer zweibasischen Verbindung entstehen mehrere Molecüle, von denen jedes einzelne Basen gegenüber dieselbe chemische Energie besitzt, welche das eine Molecül des ursprünglichen Körpers aufwies, durch dessen Zerfall sie entstanden. Neben der durch Spaltpilze und Peptone hervorgerufenen Säurebildung sind derartige Schwefelverbindungen zweifellos am Rückgange der Alkalität in fertigen Zuckern stark betheiligt.

Zum Decken von Zucker in der Centrifuge wird nach H. Baker (D. R. P. Nr. 88 864) statt gesättigten oder trockenen Dampfes, wie bisher, auf 180° überhitzter Dampf, allein oder gemischt mit Luft, benutzt, um die Verluste, welche durch den lösenden Einfluss des aus dem Dampf sich condensirenden Wassers entstehen, auf das geringste Maass zu beschränken und dadurch die Ausbeute an weissem Zucker zu erhöhen. Ueberhitzung des Zuckers, welche schädlich sein würde, soll nicht eintreten.

Regelung des Zulaufs der Deckflüssigkeit durch den Ablauf des Schleudersyrups bei Brotcentrifugen. Nach R. Patocka (D. R. P. Nr. 85 305) füllen sich Oscillationsgefässe mit dem aus der Centrifuge ablaufenden Syrup und entleeren durch Vermittelung von Zugstangen und Flüssigkeitsverdrängern im Deckflüssigkeitsreservoir Behälter in rotirende Messgefässe zur automatischen Zuführung von Deckmitteln verschiedener Qualität in die Centrifuge. Hierdurch wird die Deckarbeit von Fertigkeit und Achtsamkeit des Arbeiters unabhängig gemacht.

Apparat zum Reinigen von Zucker. Nach J. Weinzierl (D. R. P. Nr. 87 469) ist ein conisches Gefäss unten durch einen Absperrschieber *b* (Fig. 177) und oben durch einen Siebboden *c* mit rotirenden Reinigungsbürsten *f* abgeschlossen. Durch einen Stutzen *h* unterhalb des Siebbodens wird der zu reinigende Zucker eingeführt und durch einen unteren Stutzen *g* die reinigende Zuckerlösung; sie durchdringt aufsteigend den Zucker und fliesst, mit dem ihm anhaftenden Syrup beladen, oberhalb des Siebbodens (durch Rohr *i*) ab. Der gereinigte Zucker wird durch den Schieber entleert und in Centrifugen von der Waschflüssigkeit getrennt.

Fig. 177.



Rendementsbestimmung. Nach O. Mittelstaedt (N. Rübenz. 37, 109) betragen die mechanischen Verluste im Raffineriebetriebe 0,5 Proc., die chemischen 0,55 Proc. Hiernach berechnet sich der Raffinationswerth eines Rohzuckers von 95,6 Polarisation, 1,2 Proc. Salzen, 1,5 Proc. organ. Nichtzucker, 1,7 Proc. Wasser in nachstehender Weise:

Polarisation	95,6	Proc.
Ab Verluste:		
mechanische = 0,5, chemische = 0,55	1,05	„
	94,55	Proc.
Gesammtnichtzucker:		
im Rohproduct	2,7	Proc.
aus chemischen Verlusten . . .	0,6	„
	3,3	Proc.

Mithin sind 94,55 — (3,3 × 1,5) = 94,55 — 4,95 = 89,6 Proc. an weisser Consumwaare anzubringen. In dem gewählten Rohzucker sind auf 1 Th. Salze 1,25 Th. organischen Nichtzuckers enthalten. Solche Zucker sind bekanntlich als normal zu betrachten und ist aus ihnen das sogenannte Aschenrendement (Salze × 5) auszubringen. Dasselbe beträgt gleichfalls 89,6 Proc., denn 95,6 — (1,2 × 5) = 89,6. — Die

Berechnung des practischen Rendements kann in folgenden mathematischen Ausdruck gebracht werden:

$$R = P - 1{,}05 - (0{,}6 + Nz)\ 1{,}5$$

oder, nach dem Zusammenziehen der Constanten:

$$R = P - 1{,}95 - (Nz \times 1{,}5).$$

In dieser Formel bezeichnet:
R das zu berechnende Rendement eines Rohproductes,
P die Polarisation desselben,
Nz den in dem Rohmaterial enthaltenen unorganischen und organischen Nichtzucker, also den Gesammtnichtzuckergehalt desselben.

Nach ferneren Angaben desselben (D. Zucker. 1896, 2289) ist das Aschenrendement lediglich auf sog. normale Exportwaare anzuwenden, d. h. auf Rohzucker, welche bei einer Polarisation von 95 bis 96 Proc. etwa 1,2 bis 1 Proc. Salze enthalten, deren Aschenrendement mithin 89 bis 91 Proc. beträgt, und deren Gehalt an organischem Nichtzucker das Verhältniss von 1,0 Salzen zu 1,25 Organischem nicht überschreitet. Sinkt der Gehalt an Salzen, erhöht sich somit das Aschenrendement, so ist dasselbe in der Praxis nicht mehr zu erreichen. Nicht aus salzarmen, sondern salzreichen Zuckern ist somit das Aschenrendement in der Praxis leichter auszubringen und die jedem Praktiker bekannte Thatsache, dass dasselbe aus höher rendirenden (über 91) Zuckern nicht mehr herauszuholen ist, findet ihre Erklärung nicht in einer die Bildung von Zuckerkrystallen befördernden Wirkung der in dem Rohmaterial enthaltenen Salze, sondern in dem Umstande, dass die Salze den ausserordentlich viscosen organischen Nichtzuckern eine grössere moleculare Beweglichkeit ertheilen, indem sie verdünnend auf dieselben einwirken. Es ist fraglos, dass bei den in der Praxis vorkommenden Concentrations- und Mischungsverhältnissen alle Salze mehr oder minder melassebildend wirken. In erheblich stärkerem Maasse thut dies aber der organische Nichtzucker.

Rendementfrage für österreichische Fabriken bespricht E. Pfeiffer (Oesterr. Zucker. 1896, 250).

Beziehungen zwischen Zucker- und Aschengehalt zum Reinheitsquotienten in Ablaufsyrupen und Melasse bespricht R. Rydlewski (D. Zucker. 1896, 1705). Es ergibt sich, dass zwar der organische Nichtzucker die Asche meistens bedeutend überwiegt, aber auch dass umgekehrt die Asche den organischen Nichtzucker übersteigt, z. B. in reineren Raffineriefüllmassen und Syrupen. Es lässt sich also zur Zeit für normale Verhältnisse eine bestimmte Beziehung zwischen Asche zu organischem Nichtzucker nicht aufstellen. Wenn man erwägt, wie sehr die anorganischen Bestandtheile der Asche von dem Säurecharakter in den Rüben schwanken können, und ferner, dass die organischen Säuren, welche an Asche gebunden sind, noch in ihrem Moleculargewicht ausserordentlich schwanken können, so geht schon aus der theoretischen Betrachtung hervor, dass man je nach dem Reifezustand der Rübe, je nachdem also hochatomige organische Säuren vorhanden sind oder nicht, auch in der Fabrikation einen Wechsel in der Re-

lation zwischen Asche zu organischem Nichtzucker erhalten muss. — Während des 25jährigen Betriebes der Zuckerfabrik Wasserleben wechselte das Verhältniss von Asche: organischer Nichtzucker von 1,42 bis 2,22 in der Füllmasse 3 I. Product, von 1,52 bis 2,31 in der Füllmasse 3 II. Product. In den vielen Syrup- und Melasseproben schwankte das Verhältniss zwischen

Asche und organ. Nichtzucker von 1,41 bis 2,31 bei gewöhnlicher Kastenarbeit,
" " " " " 2,40 " 2,50 " Sudmaischarbeit,
" " " " " 2,50 " 2,60 " Fabriken mit Melasseentzuckerungsverfahren.

Ein bestimmtes Verhältniss zwischen Asche zum organischen Nichtzucker und in Folge dessen des Gesammtnichtzuckers zum Zucker bez. dem Reinheitsquotienten lässt sich mit Sicherheit nicht aufstellen, zumal beim organischen Nichtzucker, dessen Bestimmung doch eine indirecte ist, alle angeführten Unzulänglichkeiten der bestehenden Untersuchungsmethoden zur Geltung kommen.

Scheinbare und wirkliche Reinheitsquotienten. L. Szyfer (D. Zucker. 1896, 1718) zeigt den grossen Unterschied zwischen den wirklichen Reinheitsquotienten bei Weisberg und Pellet für einen und denselben scheinbaren Quotienten. Derselbe ist 0,46 für sehr reine Producte und erhöht sich bei minderwerthigen Producten bis zu 4,90 Proc. Dann muss man noch bemerken, dass nach Pellet die wirklichen Quotienten immer kleiner, bei Weisberg immer grösser als die scheinbaren sind. Es folgt daraus aber, dass man solche Tabellen nicht aufstellen kann.

Raffiniren von Rohzucker. Nach J. Putzeys (D. R. P. Nr. 88 863) wird Rohzucker zuerst gemahlen oder zerstossen und alsdann gesiebt oder gebeutelt, wobei man eine Ausbeute von annähernd 20 bis 30 Proc. sehr feinem Mehlzucker von fast unfühlbarem Korn und 70 bis 80 Proc. Feinkornzucker erhält. Man löst nun eine beliebige Menge Mehlzucker bei einer Temperatur von 30 bis 70° auf und erhält dadurch ein concentrirtes Klärsel, welches durch einen Filtrirapparat oder ein Beutelfilter wasserhell filtrirt wird. Der Feinkornzucker wird nun mit diesem Klärsel im Verhältniss von etwa 65 bis 70 Proc. zu 30 bis 35 Proc. unter Erwärmung gedeckt und geschleudert, wodurch man einen schönen feinkörnigen Krystallzucker mit einem gleichmässigen Feuchtigkeitsgehalt von 2 bis 4 Proc. gewinnt. Das Klärsel erreicht hierbei, auf 60° erhitzt, das Maximum seiner Dichtigkeit und krystallisirt mit dem Zucker mehr oder weniger aus. In Folge dieses Umstandes und des Feuchtigkeitsgehaltes des Zuckers erhält man aus 100 k Rohzucker durch die Schleuderarbeit 105 bis 110 k Ausbeute. Der abgeschleuderte Syrup wird in bekannter Weise wieder mit Klärsel versetzt und von Neuem zum Decken verwendet. Nunmehr werden in bekannter Weise dem durch die Schleuderung gewonnenen Zucker, welcher eine poröse und lockere Structur besitzt, je nach seinem Feuchtigkeitsgehalt 20 bis 30 Proc. Mehlzucker zugefügt, wobei letzterer die Poren des feinkörnigen Schleuderzuckers

gut ausfüllt und diesem ein schönes weisses Aussehen gibt. Die Formgebung wird in der Weise bewerkstelligt, dass der Zucker durch nach Art der Brikettpressen gebaute Maschinen oder durch Handpressen zu Platten gepresst wird. Auf den Boden der Pressform wird eine beliebig starke Holzplatte und hierauf eine gleich grosse Platte aus Zink oder Stahl gelegt, auf welche dann der Zucker aufgetragen wird und welche durch die Temperaturänderungen nicht wesentlich beeinflusst wird. Nach erfolgter Pressung werden die Platten mit dem Zucker aus der Form herausgenommen und in die Trockenstube gebracht, wo die Zuckerplatten nach Verlauf von 1 bis 2 Stunden genügend erhärten, um zur vollständigen Trocknung auf Holzgestelle gelegt werden zu können.

Herstellung von Krystallzucker in Raffinerien. Nach Drost & Schulz (D. R. P. Nr. 86 255) wird Pat. 58 070 dahin geändert, dass man den gereinigten Raffineriedicksaft durch Einwerfen bezw. Auflösen von Rohzucker oder Raffinade oder Nachproductfüllmasse auf den gewünschten Concentrationsgrad von 1,325 bringen kann. Man kann die zum Decken zu verwendenden gereinigten Raffineriedicksäfte auch mit Hilfe des zu deckenden Zuckers in der Centrifuge selbst concentriren, in welchem Falle sich der zum Decken in die Centrifuge eingelassene Dicksaft beliebiger Concentration während des Deckens mit Zucker sättigt, d. h. einen Theil des zu deckenden Zuckers in Lösung bringt. Will man etwa direct aus dem Vacuumapparat Zuckerflüssigkeit zum Decken verwenden, so wird dieselbe im Vacuum wohl meistens entweder schon zu hoch concentrirt oder in der Krystallisation begriffen oder schon zu Füllmasse auskrystallisirt und in allen Fällen ohne Weiteres nicht verwendbar sein. Solche Zuckerflüssigkeit würde man alsdann durch Zusatz von heissem gereinigten Raffineriedicksaft oder Aussüssern irgend welcher Concentration, oder auch mit heissem Wasser auf die erforderliche Concentration (etwa 1,325 spec. Gew. entsprechend) zu bringen haben. In allen diesen Fällen hat man es mit einer Deckflüssigkeit zu thun, welche dem Raffineriebetriebe entnommen und nach ihrer Verwendung demselben wiedergegeben wird. Dieselbe ist verhältnissmässig arm an Zersetzungsproducten des Zuckers und enthält als Verunreinigung die wenigen Syrupbestandtheile des aufgelösten Rohzuckers, während die bisher bei der sogen. Affination angewendeten Deckmittel in Folge der wiederholten Verkochung und Verwendung eine grosse Menge schleimiger Zersetzungs- und Umwandlungsproducte des Zuckers enthalten.

Herstellung von raffinirtem Zucker in Stangen aus Rohzucker nach Fontenilles & Desormeaux (Oesterr. Zucker. 1896, 266). Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass: 1. die Erhitzung der Gefässe, in welchen das Lösen, die Reinigung und das Einkochen (Eindicken) des Zuckers erfolgt, mittels eines Wasserbades oder einer andern Heizeinrichtung bewirkt wird, welche in Berührung mit den Wandungen dieser Gefässe keine höhere Temperatur als 100° erzeugt; 2. die Krystallisirung der eingekochten Masse in Gefässen von beliebiger

Grösse erfolgt, die auf einem mit Filtrirtuch bedeckten perforirten Boden aufruhen und das Abtropfen des Syrups unter der Wirkung eines unter dem durchlochten Boden erzeugten Vacuums ermöglichen; 3. die krystallisirte Masse nach erfolgtem Abtropfen behufs Ueberführung in die Stangen- oder Stückeform zerkleinert, und 4. in einem geschlossenen Gefässe mit Wasser angerührt wird, falls der Zusatz von Wasser in Folge zu langen Abtropfenlassens nöthig wird, um der Masse die für das Pressen in die Stangen- oder Stückeform erforderliche Consistenz zu geben.

Melasse und deren Verarbeitung. Melassebildung. Degener (D. Zucker. 1896, 1737) gelangt zu folgenden Schlüssen: 1. Bei mangelnder Circulation der Füllmasse von Temperaturen von 100 bis 102°, bei Heiztemperaturen von 126°, finden in Folge der schlechten Wärmeleitung auch bei reinen Zuckerlösungen bereits erhebliche Zersetzungen statt, welche sich bei alkalischer Reaction durch zunehmende Färbungen verrathen und auch durch verschiedene Methoden optischer und gewichtsanalytischer Zuckerbestimmung erkenntlich gemacht werden können. — 2. Zusätze von salpetersaurem Natrium, essigsaurem Kalium, Chlorkalium erhöhen die Viscosität der Füllmassen derart, dass a) die Krystallisation bedeutend träger vor sich geht; b) die Krystallform beeinträchtigt; c) die Menge der ausgeschiedenen Zuckerkrystalle verringert wird. — 3. Dies vollzieht sich unter gleichartiger Transformirung mehr oder weniger beträchtlicher Mengen Zucker in optisch active und die Viscosität (Cohäsion) vermehrende und die Wärmeleitung vermindernde Substanzen (Ueberhitzungsproducte). — 4. Mit steigendem Gehalt an Trockensubstanz, somit sinkendem Wassergehalt und steigender Temperatur übt also dieselbe Menge Nichtzucker andere Einflüsse aus, als bei niederen Temperaturen. — 5. Dies ist wahrscheinlich eine secundäre Wirkung, indem der Nichtzuckerzusatz, unter Bildung von Doppelverbindungen, die Cohäsion oder Zähflüssigkeit der Füllmassen derart vermehrt, dass die Wirkungen der überhitzten Heizwandungen sich energischer geltend machen. Ob eine directe chemische Einwirkung des Nichtzuckers stattfindet, erscheint bezüglich der Nitrate nicht ganz ausgeschlossen, aber doch nicht wahrscheinlich. Natürlich wird die Alkalität eine, wenn auch geringe und secundäre Wirkung ausüben. — 6. Eine Erschwerung der Krystallisation findet auch dem Zucker gegenüber statt, welcher krystallisationsfähig ist, und erscheint dies als eine rein mechanische Wirkung der gesteigerten Viscosität, welche auch die Krystallform beeinflusst.

Füllkörper für Osmoserahmen von Th. Koydl (D. R. P. Nr. 85887).

Osmoseversuche von W. Grundmann (Centr. Zucker. 1896, 660). Während bei dem alten Osmoseverfahren in 24 Stunden 1 qm Osmosefläche 30 bis 50 k Melasse, bei einer Anwendung von 5- bis 7mal mehr Wasser und bei einem Zuckerverlust von 3 bis 4 Proc. auf Melasse = 6 bis 9 Proc. auf Zucker der Melasse und einer Verbesserung von

6 bis 9° im Reinheitsquotienten zu osmosiren im Stande ist, osmosirte hier 1 qm Osmosefläche in 24 Stunden:

1. 85,5 k bei etwa 2,6facher Wassermenge
   3,2 Proc. Zuckerverlust auf Melasse = 6,4 Proc. Zuckerverlust auf Zucker der Melasse und
   7,9° Quotientenverbesserung.
2. 92,3 k bei 1,3facher Wassermenge
   0,93 Proc. Zuckerverlust auf Melasse = 1,85 Proc. Zuckerverlust auf Zucker der Melasse und
   5,1° Quotientenverbesserung.

Wärmeverluste, welche Melasse und das zur Osmose benutzte Wasser während des Osmosirens erleiden, bespricht J. Pokorny (Z. Böhmen 20, 619).

Den Schleim, welcher sich bei der Osmose ausscheidet, untersuchte K. Andrlik (Oesterr. Zucker. 1896, 1135). Jener Bestandtheil des Schleimes, den man mit Wasser nicht auslaugen kann, lässt sich durch Hydrolyse mit verdünnten Säuren in Lösung überführen und liefert Producte, die sich nach der Intensität der Hydrolyse verschieden verhalten. Diese Stoffe sind Dextransubstanzen mit allen Uebergangsproducten bis zur Dextrose, und erinnert demnach der im Wasser unlösliche Schleim an Hemicellulose. Diese Dextransubstanzen werden in zwei Hauptgruppen getheilt: Gruppe a) enthält Substanzen, die sich in wässeriger Lösung mit Bleiessig fällen lassen; Gruppe b) enthält Substanzen, die sich zu Bleiessig indifferent verhalten. — Gruppe a) besteht wieder aus zwei Typen. Die wässerigen Lösungen der ersten Type sind stark opalisirend, dagegen opalisiren wässerige Lösungen der zweiten Type nicht. Die zweite Type hat stärkeres Drehungsvermögen als die erste, lässt sich mit Alkohol erst aus 1proc. Lösung fällen und ist löslicher im Wasser. Die Substanzen der Gruppe a) reduciren die Fehling'sche Lösung überhaupt nicht. Den Uebergang von der Gruppe a) zur Gruppe b) könnte eine dritte Type bilden; dieselbe reducirt schon die Fehling'sche Lösung, aus wässerigen Lösungen lässt sich mit Bleiessig erst nach längerer Zeit herausfällen, mit Alkohol aber nur in mindestens 2proc. Lösung, und zwar mit wenigstens doppeltem Volumen. Gruppe b), die sich zu Bleiessig in wässeriger Lösung indifferent verhält, nähert sich mehr der Dextrose. Das Drehungsvermögen ist niedriger als bei der ersten Gruppe, mit Alkohol lässt sie sich nur aus concentrirten Lösungen fällen, wozu auch eine grössere Menge von Alkohol nöthig ist. Die Fehling'sche Lösung reducirt sie zu Kupferoxydul in derselben Form wie die Dextrose. Das Drehungsvermögen ist höher als bei der Dextrose, dagegen ist aber das Reductionsvermögen beträchtlich geringer. (Vgl. J. 1895, 829.)

Vorrichtung zum Einführen von Kalkpulver in Melasse. Nach P. B. Härje (D. R. P. Nr. 87461) ist in einen Trichter ein Cylinder derart concentrisch eingesetzt, dass unten zwischen beiden ein Ringspalt bleibt, und in dem Cylinder rotirt ein Abstreicher.

Durch den Cylinder wird das staubförmige Material und durch den Trichter die Flüssigkeit geführt, welche ersteres beim Austritt als cylindrischer Strahl umschliesst und derart unter den Flüssigkeitsspiegel führt, dass es sich nicht auf diesem ausbreitet.

Zur Reinigung von Melasse u. dgl. wird nach G. E. Cassel und D. Kempe (Oesterr. Zucker. 1896, 269) die Melasse mit Alkali- oder Calciumsulfit, welches u. U. Schwefligsäure in Ueberschuss enthält, versetzt und dann erwärmt. Die Wirkung des zugesetzten Sulfites wird durch gesteigerte Erwärmung u. U. bis 100° oder darüber hinaus erhöht, in welchem letzteren Falle die Behandlung natürlich in einem geschlossenen Gefäss unter Druck geschehen muss. Eine Erwärmung bis zu Temperaturen unter 50° dürfte für praktischen Bedarf ohne Bedeutung sein. Der Ueberschuss von Schwefligsäure kann einige Zeit vor der Behandlung zugesetzt werden, und der nach Abschluss derselben möglicherweise noch vorhandene Ueberschuss an Kalk kann durch Sättigung mit Kohlensäure entfernt werden.

Zur Reinigung von Melasse wird nach C. F. Kastengren (Oesterr. Zucker. 1896, 807) die mit Alkali- oder Calciumsulfit, u. U. mit Schwefligsäure in Ueberschuss versetzte Melasse unter Druck gekocht. Durch das Kochen unter Druck werden verschiedene Reactionen in der Melasse hervorgerufen, die andernfalls nicht auftreten und welche eben die beabsichtigte Reinigung und Entfärbung hervorrufen. Der Ueberschuss an Schwefligsäure kann einige Zeit vor dem Kochen zugesetzt werden, und der nach Beendigung des Kochens etwa in der Lösung vorhandene Ueberschuss an Kalk kann durch Sättigung mit Kohlensäure entfernt werden.

Entzuckern von Melasse mit Baryumhydrosulfit empfiehlt H. R. Langen in drei österr. Pat. vom 24. März, 16. und 18. Juli 1896. Nach dem ersten Verfahren werden das zur Fällung des Zuckers dienende Baryumhydroxydsulfit und die zur Zerlegung des Saccharates und der bei dessen Gewinnung und Verarbeitung abfallenden Nebenproducte dienenden Verbindungen durch einen Kreisprocess wieder gewonnen, der darin besteht, dass die nach der Fällung des Baryumsaccharates verbleibende Baryumhydrosulfit enthaltende Schlempelauge zur Wiedergewinnung des darin enthaltenen Baryums und des gesammten in dem ursprünglichen Fällungsmittel enthaltenen Schwefels mit Kohlensäure behandelt wird, wobei Baryumcarbonat ausfällt und Schwefelwasserstoff entweicht, welch' letzterer zu Schwefligsäure oder zu Schwefelsäure verbrannt wird. Dieselben finden Verwendung: entweder zum directen Versetzen des Baryumsaccharates unter Gewinnung sehr reiner Zuckerlösung und unter Abscheidung des im Saccharat enthaltenen Baryums als schwefligsaures, bez. schwefelsaures Baryum, oder nach vorheriger Zerlegung des Saccharates durch Kohlensäure in Zuckersaft und Baryumcarbonat zur Gewinnung von schwefligsaurem, bez. schwefelsaurem Baryum aus diesem letzteren und aus den beim Zersetzen der Schlempelauge erhaltenen Baryumcarbonat, während das so gewonnene

schwefligsaure, bez. schwefelsaure Baryum zur Regeneration von Baryumhydroxydsulfit Verwendung findet.

Nach dem zweiten wird die von dem Baryumsaccharate getrennte Schlempelauge mit schwefelsaurem Alkali versetzt und nach Entfernung des abgeschiedenen Baryumsulfates, das durch Reduction mit Kohle in Baryumsulfit und durch Behandlung des letzteren mit Wasser in Baryumhydroxysulfit, das wiederum zur Fällung von Zucker aus der Melasse benutzt wird, übergeführt wird, mit Kohlensäure behandelt wird, wodurch Schwefelwasserstoff frei wird, der in Schwefligsäure oder Schwefelsäure, die zur Zerlegung des Baryumsaccharates dienen, übergeführt wird, während durch Calciniren der zurückbleibenden Lauge kohlensaures Alkali gewonnen wird.

Nach dem dritten soll man den Zucker mit einem äquivalenten Gemenge von Baryumhydroxydsulfit und Alkalihydroxyd fällen oder die mit Baryumhydroxydsulfit versetzte Melasse mit der äquivalenten Menge Alkalihydroxyd behandeln, wobei das Alkalihydroxyd aus der Schlempekohle gewonnen und auch in dieser wieder als Alkalicarbonat zurückerhalten wird zum Zwecke, den gesammten eingeführten Baryt zur Zuckerfällung zu benutzen, während aus der Alkalisulfhydrat enthaltenden Schlempelauge der Schwefelwasserstoff mit Hilfe von Kohlensäure oder Alkalicarbonat und Kohlensäure gewonnen wird, und die gewonnene Schlempekohle zum Zwecke der erneuten Zuckerfällung mit Aetzkalk in Alkalihydroxyd wieder übergeführt wird. (Vgl. Oesterr. Zucker. 1896, 825.)

Baryt in der Zuckerindustrie. O. Mittelstädt (D. Zucker. 1896, 1745) hält die Verwendung von Baryt für vortheilhaft (?).

Zuckergewinnung mittels Bleisaccharat. A. Wohl (D. R. P. Nr. 85 024) hat gefunden, dass man mehr oder minder reine zuckerhaltige Lösungen durch Verreiben mit überschüssigem Bleioxyd schnell vollständig entzuckern kann, wenn man eine geeignete Temperatur und Concentration einhält. Es hat sich ergeben, dass der bisher beobachtete träge Verlauf der Bindung zwischen Zucker und Bleioxyd nicht der Reaction eigenthümlich ist, sondern auf der verzögernden Wirkung des vorhandenen Lösungswassers beruht. Diese kommt um so stärker zur Geltung, je höher die Temperatur des Gemenges ist. Dementsprechend tritt die Reaction leicht und schnell nur bei concentrirten zuckerhaltigen Lösungen ein und wird durch Erwärmen noch befördert, während bei verdünnten Lösungen gerade umgekehrt die Bindung um so langsamer und unvollständiger erfolgt, je höher man erhitzt. Es wurden z. B. 6 g rothgelbes Bleioxyd mit 3 g Zucker und mit 3 cc Wasser gemischt (50proc. Zuckerlösung) und 15 Minuten auf 90° erwärmt. Dabei wurden 95 Proc. des vorhandenen Zuckers gebunden; bei Anwendung von 4,5 cc Wasser (40proc. Lösung) waren unter gleichen Umständen 86 Proc. gebunden, bei 6 cc Wasser ($33^1/_3$proc. Lösung) 72 Proc., bei 12 cc Wasser (20proc. Lösung) 35 Proc. Durch längere Digestion wird

nur eine sehr langsame Zunahme bewirkt, welche durch höheres Erhitzen bei verdünnten Lösungen noch mehr verlangsamt wird. Bei der Bildung des Bleisaccharates wird sehr viel Wasser aufgenommen. Die Masse verdickt sich in dem Maasse, wie die Reaction fortschreitet, und wird schon bei Anwendung einer 50proc. Zuckerlösung zu einem in der Wärme recht steifen Brei, welcher beim Erkalten zu einer festen, harten Masse erstarrt. Wenn man unter den günstigsten Concentrationsbedingungen, also mit sehr wenig Wasser, arbeiten will, ist deshalb ein starkes mechanisches Durcharbeiten der Masse zur Vollendung der Reaction erforderlich. Bequemer ist es, die hochconcentrirte Lösung (1 Th. Zucker, $^1/_2$ Th. Wasser) mit überschüssigem, fein gepulvertem Bleioxyd zu mischen, das dünnflüssige Gemenge auf 70 bis 90° zu erwärmen und dann unter Umrühren 1,5 bis 2,5 Th. Wasser in dem Maasse nachfliessen zu lassen, wie die Masse sich verdickt. So wird ebenfalls in etwa $^1/_2$ Stunde eine praktisch vollständige Bindung des Zuckers erreicht. — Es ist für reine Zuckerlösungen nur ein geringer Ueberschuss (etwa 5 bis 25 Proc.) an Bleioxyd über die für Bleisaccharat berechnete Menge ($^1/_3$) erforderlich, für unreine Zuckerlösungen um so mehr, je unreiner sie sind, da ein Theil des Bleioxydes vom Nichtzucker gebunden wird. Die Menge des erforderlichen Ueberschusses hängt in beiden Fällen von der Qualität des Bleioxydes ab und ist durch Vorversuch zu bemessen; gewöhnliche Rübenzuckermelassen erfordern etwa 120 bis 150 Proc. ihres Gewichtes an Bleioxyd. Statt des Bleioxydes kann auch Bleihydroxyd, wie es z. B. durch Behandeln von feuchtem Bleisuperoxyd mit Luft erhalten wird, zur Herstellung von Bleisaccharat Verwendung finden. Statt verdünnte Lösungen zu concentriren und dann mit Bleioxyd zu digeriren, können dieselben auch mit Bleioxyd oder Bleihydroxyd zusammen eingedampft werden. In allen Fällen lässt sich das Fortschreiten der Reaction durch die abnehmende Polarisation der Laugen controliren. Sobald dieselbe Null oder unter Null beträgt, wird der Saccharatbrei mit warmem Wasser so weit verdünnt, dass ein bei 40 bis 50° noch fliessender Brei entsteht, durch die Filterpresse geschickt und mit Wasser von 40 bis 50°, zweckmässig unter systematischer Verdrängung der Laugen nach fallendem specifischen Gewicht, ausgewaschen, bis das Filtrat fast farblos abläuft bezw. kalt etwa 0,5° Brix wiegt. — Bleisaccharat ist in Wasser sehr wenig löslich; in den schwach alkalischen Laugen, welche bei der Einwirkung von Bleioxyd auf unreine Zuckerlösungen entstehen, ist die Löslichkeit bei Temperaturen unterhalb 60° ebenfalls gering. Es wird etwa 0,1 bis 0,15 Proc. Zucker als Saccharat von der Flüssigkeit aufgenommen. Oberhalb 60° steigt aber die gelöste Zuckermenge rasch mit der Temperatur, so dass alsdann erhebliche Zuckerverluste eintreten. — Das ausgewaschene Saccharat wird durch Saturation mit Kohlensäure zerlegt. Dabei hat sich ergeben, dass die Aufnahme von Kohlensäure wesentlich beschleunigt und erleichtert wird, wenn das Saccharat von vornherein mit Zuckerlösung angerührt ist. Dazu kann, wenn das Bleisaccharat für sich auf Zucker verarbeitet wird, das Filtrat von einer

früheren Operation dienen. Die Saturation ist bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur vorzunehmen. Die gefärbten basischen Bleisalze sind zwar in kaltem und heissem Wasser unlöslich, ebenso fast unlöslich in kalter Zuckerlösung, werden aber, wie der Versuch gezeigt hat, von heisser Zuckerlösung um so mehr aufgenommen, je höher die Temperatur ist, insbesondere oberhalb 70 bis 80°. Mit besonderem Vortheil lässt sich diese kalte Saturation mit einer sehr vollständigen Reinigung und Scheidung zuckerhaltiger Pflanzensäfte verbinden. Schon vor langer Zeit ist vorgeschlagen worden, aus überschüssigem reinen Zucker und Bleioxyd Bleisaccharat zu bilden, mit diesem die zu scheidenden Säfte zu erhitzen und das überschüssige Blei durch Natriumcalciumphosphat auszufällen. Durch die Einwirkung des Bleisaccharates auf die Säfte wird unter Bildung basischer Bleisalze Alkali frei, und dies wirkt in der Hitze auf die Eiweissstoffe u. s. w. gerade so wie bei der gewöhnlichen Scheidung zerstörend ein; ausserdem werden viele Nichtzuckerstoffe, welche hier in Betracht kommen, aus ihren Alkalisalzen, zumal bei Gegenwart überschüssigen Zuckerkalis, durch Blei gar nicht gefällt. — Diese Nachtheile werden vermieden, wenn man bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur arbeitet, einen Ueberschuss von Bleisaccharat anwendet und vor der Filtration mit Kohlensäure saturirt, wobei die Alkalien im Wesentlichen in neutrale Bicarbonate übergeführt werden. Dabei lässt sich der Endpunkt zwar nicht wie bei der Saturation anderer Saccharate durch Titration feststellen, leicht aber, wenn man die Polarisation verfolgt und die Zuführung der Kohlensäure unterbricht, sobald der Zuckergehalt nicht mehr steigt. Es wird nämlich aus dem Bleisaccharat zunächst basisches Bleicarbonat und freier Zucker gebildet, die beigemengten basischen Bleisalze der Nichtzuckerstoffe aber werden fast nicht angegriffen. Man erhält selbst aus den Saccharaten, welche aus gewöhnlicher Rübenmelasse herstammen, trotz des hohen Gehaltes an basischen Bleisalzen bei der Saturation für sich fast farblose Zuckerlösungen von mehr als 98 Quotient (bei Raffinosegehalt scheinbare Quotienten über 100), wenn man die Saturation unterbricht, sobald die Polarisation nicht mehr zunimmt. Der stark alkalisch reagirende Bleiniederschlag ist alsdann vollkommen zuckerfrei; Zuckerverlust bei Anwendung überschüssigen Saccharates ist also ausgeschlossen. Erst bei weiterer Zuführung von Kohlensäure, welche eben so leicht wie zuvor aufgenommen wird, bildet sich neutrales Bleicarbonat und zugleich werden Nichtzuckerstoffe frei gemacht; die Acidität der Lösung steigt im obigen Falle bis auf etwa $^1/_{10}$ normal und der Quotient sinkt um 5 und mehr Einheiten. Da sich durch die Saturation zu basischem Bleicarbonat Zucker von dem als basischen Bleisalz gefällten Nichtzucker fast völlig trennen lässt, so ist es demnach nicht erforderlich, aus überschüssigem reinen Zucker und Bleioxyd, wie früher vorgeschlagen wurde, Bleisaccharat zur Reinigung herzustellen, sondern es kann dazu das durch Entzuckern der Abläufe gewonnene Saccharat dienen, dessen Zucker dann in der folgenden Schicht bei der ersten Krystallisation mehr gewonnen

wird. So wird in continuirlichem Betriebe aus Rüben-, Rohr- oder Sorghum-Säften dauernd der volle Zuckergehalt ohne Production von Melasse als krystallisirte Waare erhalten. — Die mit Kohlensäure bis zur Abscheidung des Zuckers behandelten Lösungen werden nach der Trennung vom Bleiniederschlag von Schwefelwasserstoff deutlich gebräunt. Die Löslichkeit des kohlensauren Bleies in Zuckerlösung (in 20proc. Lösung etwa 1 : 50 000) ist nicht ausreichend gering. Die Löslichkeit des kohlensauren Bleies in Zuckerlösungen wird bei Gegenwart von kohlensaurem Kalk in ausserordentlich hohem Maasse geringer, je höher die Temperatur und je höher die Concentration der Zuckerlösung ist. Zuckerlösungen jeder Concentration (20, 33 oder 50° Brix), aus denen die Hauptmenge des Bleies durch Kohlensäure abgeschieden ist, werden durch einmalige Behandlung mit etwa $^1/_4$ bis $^1/_2$ Proc. Kalk (auf Zucker bezogen) und Kohlensäure bei 80 bis 95° und Filtration bei dieser Temperatur so weit von Blei befreit, dass in der mit Essigsäure versetzten Lösung durch Schwefelwasserstoff keine Reaction mehr eintritt. Es werden demnach zur Abscheidung aller Bleispuren die vom Bleiniederschlag durch Filtration getrennten Säfte nach der Concentration auf 40 bis 50° Brix einer Dicksaftscheidung bei 80 bis 95° unterworfen unter Anwendung von $^1/_4$ bis $^1/_2$ Proc. Kalk (CaO), auf Zucker bezogen, und dann wird die Flüssigkeit durch Filtration in der Hitze von der geringen Menge Niederschlag klar getrennt. Weitere Mittel zur Beseitigung von Bleispuren aus Zuckerlösungen sind Erhitzen concentrirter Lösungen mit Knochenkohle oder mit sehr geringen Mengen Magnesiumpulver. — In einem kräftig wirkenden heizbaren Mischapparat werden z. B. 1 Th. Melasse mit 2,5 Th. Wasser und $1^1/_4$ bis $1^1/_2$ Th. Bleioxyd gemischt und auf 70 bis 90° erwärmt. Dabei lässt man langsam so viel Wasser nachfliessen, dass das Mischwerk die Melasse eben noch durchdringen kann. Innerhalb 30 Minuten wird der vorhandene Zucker gebunden. Die Lauge und die Hauptmenge des Waschwassers (zusammen etwa das $2^1/_2$- bis 3fache der Melasse) werden vereinigt. Die Lösung zeigt 12 bis 15° Brix, enthält weniger als 0,1 Proc. Blei und nicht mehr als 1 bis 2 Proc. der Melasse an Zucker. Das ungewaschene Saccharat wird mit Zuckerlösung oder saturirtem Saccharat von einer früheren Operation zum dicken Brei angerührt und kalt mit Kohlensäure saturirt, bis die Polarisation nicht mehr zunimmt. Indem systematisch die letzten Waschwässer jeder Schicht zum ersten Waschen bei der folgenden Schicht Verwendung finden, lässt sich unter vollständiger Entzuckerung des Niederschlages dauernd ein Filtrat von 30° Brix und mehr erhalten. Die hellgelbe Zuckerlösung wird mittels der beschriebenen Dicksaftscheidung von den letzten Bleispuren befreit, mit 1 bis 2 Proc. Knochenkohle behandelt und auf weissen Zucker verarbeitet. (Die Behauptung, dass bleifreier Zucker erhalten wird, ist für den Fabrikbetrieb jedenfalls zu bezweifeln — vgl. Dingl. 300, 94 —; derartige Fabrikation sollte nicht gestattet, oder jedenfalls streng beaufsichtigt werden; vgl. J. 1895, 830.)

Untersuchungsverfahren. Reibemaschine zur Zerkleinerung von Rübenschnitzeln, Zuckerrohr u. s. w., besonders für Untersuchungszwecke von A. Baudry und V. Goutiere (D. R. P. Nr. 85 889) dient dazu, den Zuckergehalt dieser Pflanzenstoffe durch Diffusion in der Kälte oder Wärme, bezw. den Stärkemehlgehalt der Kartoffeln nach einer der bekannten Methoden festzustellen. — Zu diesem Zwecke ist die die Zerreibung bewirkende gezahnte Trommel einerseits mit einer Vorrichtung, welche die abgewogene Substanzmenge gegen sie andrückt, andererseits mit einem Behälter in Verbindung gebracht, aus welchem eine für jeden Versuch vorher einstellbare, zur Untersuchung des Reibsels erforderliche Flüssigkeitsmenge gegen die Reibtrommel geführt und so die Reibselmenge in der für die chemische Untersuchung direct geeigneten Form und Verdünnung aus der Maschine herausbefördert wird.

Probenahme der frischen Schnitzel und des Diffusionssaftes zur Bestimmung der Verluste bei der Diffusionsarbeit bespricht H. Claassen (Z. Zucker. 1896, 98).

Wässerige Digestion. E. Antuszewicz (Oesterr. Zucker. 1896, 130) empfiehlt das Verfahren von Lewenberg, welcher den Rübenbrei mit einer bestimmten Wassermenge versetzt, um den durch die zurückgebliebene Luft veranlassten Fehler zu beseitigen.

Rübenanalyse. F. Sachs (Sucr. belg. 1896, 10) empfiehlt die kalte wässerige Digestion; — desgl. Pellet (Sucr. ind. 48, 283). — F. Becker (D. Zucker. 1896, 1557 u. 1643) zeigt, dass die wässerige Digestion mit Vorsicht anzuwenden ist und öfter durch Alkoholdigestion controlirt werden muss. — Pellet (das. S. 1529) ist wieder für Wasserdigestion.

Rübenanalyse. L. Jesser (D. Zucker. 1896, 1928) ist der Ansicht, dass die bisher genommenen Theilproben mittels Bohrer u. dgl. nicht dem wirklichen Durchschnitt der Rüben entsprechen.

Rohsaftuntersuchungen aus Rübenschnitzeln werden von X. (N. Rübenz. 36, 64) als praktisch werthvoll empfohlen. Seiner Ansicht nach ist es unmöglich, aus der Alkoholpolarisation allein auf den Saftgehalt der Rüben zu schliessen, was aus der Differenz der Alkohol- und Saftpolarisation annäherungsweise möglich ist. Ferner lässt sich aus der Grösse der Differenz ein Schluss darauf ziehen, ob mehr oder weniger Kalk zur Scheidung nöthig ist, entsprechend dem grösseren Nichtzuckergehalt. Sodann ist die Beobachtung beachtenswerth, dass in den Jahren, wo die Differenz zwischen Alkohol- und Saftpolarisation eine hohe ist, die Säfte die Neigung zeigen, in der Alkalität zurückzugehen, so dass man schon aus der besagten Differenz sich ein Bild machen kann, wie man zu arbeiten hat.

Untersuchung der Zuckerrüben zur Bezahlung nach Werth. H. Mendelson (D. Zucker. 1896, 1565) hält die Alkoholextraction für sicherer, die warme wässerige Digestion aber für ausreichend.

Klärung der Zuckerlösungen für die Analyse. Nach K. C. Neumann (Z. Böhmen 21, 21 u. 183) hat ein Ueberschuss an basisch essigsaurem Blei keinen wesentlichen Einfluss. Auch bei dunklen Zuckern genügen zur Klärung 1 bis 2 cc basisch essigsaures Blei auf die Normalmenge. Der Zusatz einer kleinen Alaunmenge hat auf die Polarisation und Farbe keinen Einfluss. Durch erhöhten Alaunzusatz steigt die Polarisation der Lösung, wahrscheinlich in Folge der Zunahme des Niederschlages. So lange Alaun nicht vorherrscht, behalten die Lösungen gleiche Polarisation und Farbe, und ändert sich auch deren Reaction nicht. Durch Alaunüberschuss tritt Zersetzung des gebildeten Bleiniederschlages ein. Die Lösung färbt sich stark dunkel, wird sauer und die Polarisation erfährt eine Verminderung. — Für Melasse wird basisches Bleinitrat verwendet. Dadurch werden vollkommen lichte Lösungen erhalten, die sich mit voller Sicherheit ohne jede etwaige weitere Entfärbung polarisiren lassen. Dabei wird bei der Berechnung in die Formel die Rechtspolarisation der mit Bleiessig und die Linkspolarisation der mittels Bleinitrat geklärten Lösung unter Anwendung der Herles'schen Constante eingesetzt. — Behufs Controle wurde ausser der mit Bleiessig geklärten Lösung auch die mit Bleinitrat gefällte Lösung polarisirt, wobei gefunden wurde, dass beide Polarisationen nur selten vollkommen übereinstimmten, vielmehr dass das Nitratfiltrat gewöhnlich um 0,6 bis 0,8° Proc. mehr polarisirte.

Basisch salpetersaures Blei als Klärmittel zu Polarisationszwecken empfiehlt F. Herles (Z. Böhmen 21, 189). Die Inversionsconstante beträgt für 0°: 143,5. Die Clerget'sche Formel erhält dann folgende Form:

$$S = \frac{100\ P - I}{143{,}5 - \frac{t}{2}}$$

Für die gleichzeitige Bestimmung der Saccharose und Raffinose mittels Inversions-Polarisation wurde für die geklärten Lösungen folgende Formel abgeleitet und zwar für die Polarisation der invertirten Lösung bei 20°:

$$S = \frac{0{,}5124\ P - I}{0{,}8474},$$

oder bei von 20° abweichender Temperatur:

$$S = \frac{(0{,}4724 + 0{,}002\ t)\ P - I}{0{,}9074 - 0{,}003\ t} \quad \text{und} \quad R = \frac{P - S}{1{,}85}$$

Dabei ist: S = Zucker (Saccharose), P = directe Polarisation, I = Inversions-Polarisation, t = die Temperatur der invertirten Lösung, R = wasserfreie Raffinose. — Wünscht Jemand auch noch die Polarisation der mit Bleiessig geklärten Lösung zu erfahren, so ist dieselbe besonders anzuführen, nicht aber für die Clerget'sche Formel zu verwenden. Bei Anwendung dieses Klärmittels muss man die Alkalität der zu klärenden Lösung berücksichtigen, damit nicht mehr Lauge, als zur

Bildung von basisch salpetersaurem Blei nöthig ist, verwendet wird. Rei Nichtbeachtung dieses Umstandes würde man eine geringere Polarisation im Verhältnisse zu dem Grade der Alkalität finden. Diese nachtheilige Wirkung der Alkalität auf die Polarisation ist übrigens genügend bekannt. In Folge dessen wird bei der Klärung nicht die ganze nöthige Laugenmenge zugesetzt, sondern um etwas weniger. Für bekannte Concentrationen des Bleinitrates und der Lauge wurde eine besondere empirische Formel zusammengestellt, welche die Menge der nöthigen Normallauge für 1 cc Bleinitrat angibt, wobei schon auf eine etwaige maximale Alkalität des geklärten Zuckerproductes Rücksicht genommen ist, so dass Bleinitrat noch immer im Ueberschuss verbleibt. Diese Formel lautet: $L = 5 S - 5,7$, wobei S das specifische Gewicht der Bleinitratlösung bedeutet. Der allgemeineren Verbreitung dieses neuen Klärmittels war auch der Umstand hinderlich, dass es nöthig war, das specifische Gewicht der Bleinitratlösung und den Titre der Lauge zu ermitteln, was umständlich erschien. Bei vorschriftsmässig bereiteten Lösungen entfällt auf 1 cc Bleinitratlösung ungefähr 1,2 cc dieser Lauge, somit stets um etwas mehr als 1 cc. Um die Bestimmung des Titres bei den Lösungen unnöthig zu machen, verwendet Herles jetzt einfach auf 1 cc Bleinitrat 1 oder 1,1 cc Lauge, wobei allerdings stets in der geklärten Lösung überschüssiges Bleinitrat verbleibt, welches aber weder auf die directe, noch auf die Inversions-Polarisation von merklichem Einfluss ist, und welches im Gegentheil die Alkalität der geklärten Lösung neutralisirt und in Folge dessen auch den durch die Alkalität der Lösung hervorgerufenen Polarisationsfehler verhindert, welche Gefahr bei Verwendung des Bleiessigs, welcher selbst alkalisch reagirt, sehr leicht vorkommen kann. Die Entfärbung der geklärten Lösung steigt bis zu einer gewissen Grenze mit der Menge des angewandten Klärmittels, sowie auch mit der Menge der auf einen bestimmten Bleinitratzusatz verwendeten Lauge, und ist somit bei Verwendung derjenigen Laugenmenge, welche der oben angeführten Formel entspricht, um etwas grösser, als bei Verwendung von nur 1 bis 1,1 cc Lauge auf 1 cc Bleinitratlösung. Die Entfärbung ist jedoch auch bei diesem Verhältnisse beider Lösungen so bedeutend, dass es in den meisten Fällen vollständig genügt. Die Bereitung der beiden nöthigen Lösungen ist nach der ursprünglichen Vorschrift folgende: Alkalilauge: 2 *l* Wasser und 90 g festes Natronhydrat; Bleinitratlösung: 2 *l* Wasser und 1 k Bleinitrat. Auf 26,048 g verschiedener Zuckerfabrikationsproducte wird verwendet: bei Melassen und Osmosewässern 15 bis 18 cc, bei Rohzucker I. Prod. à 1 bis 2 cc, bei Nachproducten à 3 bis 4 cc, bei eingekochtem II. und III. Prod. à 12 bis 15 cc, Bleinitratlössung, nebst entsprechender Laugenmenge.

Das Verhalten des basisch essigsauren Bleioxyds zu Zuckerlösungen untersuchte H. Svoboda (Z. Zucker. 1896, 107); die wichtigsten Ergebnisse sind: 1. Bleiessig zersetzt Zuckerlösungen vermöge seiner basischen Eigenschaften. 20proc. Zuckerlösungen mit 1 Vol. Bleiessig vermischt zeigen nach 24stündigem Stehen folgende

Farbenveränderungen; Maltose: rosa, Galactose: orange, Lävulose: gelb, Dextrose: hellgelb, Milchzucker: gelblich, — und eine mehr oder minder starke Polarisationsabnahme; am wenigsten Maltose, am meisten Galactose (53 Proc.). Rohrzucker und Raffinoselösungen werden nicht zersetzt; sie bleiben farblos und zeigen nach schwachem Ansäuern dasselbe Drehungsvermögen, wie frisch bereitete Gemische. — 2. Raffinose wird aus wässerigen Lösungen durch Bleiessig, welcher über das gewöhnliche Maass an Bleioxyd angereichert ist, gefällt. — 3. Da die Wirkung eines Bleiessigs von seiner Basicität, d. h. von seinem Gehalt an in neutralem essigsauren Blei gelösten Bleioxyd bedingt ist, so ist es wünschenswerth, seinen Wirkungswerth festzustellen; die Basicität lässt sich bestimmen durch: dreistündige Einwirkung überschüssig zugesetzter, titrirter Schwefelsäure, Zurücktitriren des Filtrates mit Natronlauge und Lackmustinctur. — 4. Bleiessigzusatz ändert das Drehungsvermögen wässeriger Zuckerlösungen. Steigende Bleiessigmengen bewirken bei a) Rohrzuckerlösungen anfänglich eine geringe Verminderung, dann eine Vermehrung und schliesslich wieder eine Verringerung; b) bei Dextroselösungen anfänglich eine geringe Verminderung, dann eine Erhöhung; c) bei Maltoselösungen eine mässige, bei Raffinose-, Milchzucker-, Galactose- und Lävuloselösungen eine starke, dem Zusatz proportionale Verminderung des Drehungsvermögens. — 5. Mit Essigsäure schwach angesäuerter Bleiessig (= Bleizuckerlösung mit etwas freier Essigsäure) ruft in Zuckerlösungen eine geringe Aenderung des Drehungsvermögens hervor. Zusatz steigender Mengen bewirkt bei a) Rohrzucker und Dextrose eine geringe, constante Zunahme; b) Lävulose anfänglich eine geringe Abnahme, dann eine dem Zusatz proportionale Steigerung; c) Milchzucker, Maltose, Galactose, Raffinose eine geringe, dem Zusatz meist proportionale Verminderung des Drehungsvermögens.

Einfluss des Bleiessigs auf die Drehung der Zuckerarten. Pellet (Bull. Assoc. 1896, 28) bestätigt im Wesentlichen die Ergebnisse der Svoboda'schen Untersuchung.

Umwandlung der Zuckerarten unter dem Einfluss des Bleihydrates untersuchte C. A. Lobry de Bruyn und W. A. von Ekenstein (Z. Zucker. 1896, 669).

Einfluss des Kalkes auf die Rübensaftpolarisation. Erhitzt man nach Deltour (Sucr. belg. 25, 77) Zuckerlösungen, welche Pectinstoffe enthalten, mit Kalk, so wird die Polarisation vermindert. Pellet (Sucr. ind. 48, 531) führt dieses auf die Lösung von Kalk durch Zucker zurück.

Einfluss der Temperatur auf die Polarisation des Zuckers untersuchte F. Sachs (Z. Zucker. 1896, 264). Das halbe Normalgewicht Zucker aufgelöst bei verschiedenen Temperaturen untersucht ergab:

bei 10°	17,7° Polarisation
15°	17,6°
20°	17,5°
25°	17,4°

Einfluss der Temperatur auf die Polarisation. Pellet (Sucr. ind. 1896, 494) macht Bemerkungen hierzu. — Beaudet (Sucr. ind. 1896, 446) führt viele Differenzen der Handelsanalysen auf Nichtbeachtung der Temperatur bei der Polarisation zurück.

Bestimmung der freien mineralischen und organischen Säuren in dem Rübensaft. Nach D. Sidersky (C. r. 121, 1164) wird die Gesammtmenge der Säuren durch Titration mit Lackmus als Indicator bestimmt, während die freie Schwefelsäure unter Benutzung des Tetrazofarbstoffes Congo 4 R als Indicator ermittelt werden kann. (Vgl. N. Rübenz. 36, 48.)

Bestimmung der Viscosität der Säfte empfiehlt J. Zagleniczny (Oesterr. Zucker. 1896, 544) mit Rücksicht auf Melassebildung.

Reactionen des Nichtzuckers gegen Indicatoren bespricht L. Jesser (D. Zucker. 1896, 1785). Es wurde 1. 250 cc Diffusionssaft mit Kalkwasser auf 1000 cc aufgefüllt und die Alkalität nach dem Kochen mit Säure bestimmt. — 2. Je 500 cc desselben Saftes wurden mit 10 g Aetzkalk als Kalkbrei bei 20° versetzt, durchgerührt und nach einer Stunde langem Stehen filtrirt. 25 cc des Filtrates mit 120 cc $^1/_{10}$-Normalsäure im Ueberschuss 15 Minuten gekocht. — 3. 125 cc dieses geklärten Saftes wurden mit 2 Proc. Aetzkalk versetzt und 15 Minuten lang auf 70° erwärmt. Dann wurde in Essigsäure gelöst, mit Kalkmilch ziemlich genau neutralisirt, auf 250 cc aufgefüllt und schliesslich mit Kalkwasser auf 1000 cc ergänzt, filtrirt und die Säurealkalität des Filtrates bestimmt. — 4. 125 cc kalt geschiedener Saft von 2 wurde wie bei 3 behandelt. Anstatt jedoch in Essigsäure zu lösen, wurde die alkalische Lösung filtrirt und im Filtrat die Säurealkalität bestimmt. — 5. 125 cc Rohsaft wurden mit 2 Proc. Aetzkalk wie bei 3 behandelt. — 6. 125 cc Filtrat von 2 wurden mit 2 Proc. Aetzkalk 15 Minuten gekocht, in Essigsäure gelöst und weiter wie bei 3 behandelt. — Die Alkalitätsunterschiede, auf 100 cc Saft bezogen, betrugen:

1	2	3	4	5	6
cc $^1/_{10}$-Normalsäure					
10,5	12	50	22	50	30

Wird der kalt geschiedene und filtrirte Saft erwärmt und das Reactionsproduct in Essigsäure gelöst und wie bei 3 angegeben, behandelt, so steigen die Unterschiede der Alkalitäten von 12 auf 50 cc; wird jedoch der warm geschiedene Saft filtrirt, so betragen sie nur 22 cc. Ein grosser Theil dieser Stoffe ist somit bei der Scheidung ausgeschieden, durch die Essigsäure jedoch in Lösung gebracht worden. Wurde der Saft anstatt auf 70° erwärmt, gekocht und sonst gleich behandelt, so sinken die Differenzen von 50 auf 30 cc; diese Körper werden somit in solche, mit ausgesprochener Reaction (alkalisch, neutral oder sauer) überführt. Kalt geschiedener Saft und Rohsaft verhalten sich gleich. Daher sind die

Muttersubstanzen sowohl als auch die Reactionsproducte in kalkalkalischen Lösungen löslich. Daher ist auch der Alkalitätsunterschied im Rohsaft, im mit Kalkwasser geklärten und im kalt geschiedenen Safte wenig verschieden.

Amorpher Rohrzucker. P. Degener (D. Zucker. 1896, 1816) führt aus, dass das specifische Gewicht des krystallisirten festen Zuckers von der Darstellungsmethode unabhängig und nicht unerheblich höher als das der gelösten ist. Es muss deshalb dahin gestellt bleiben, ob bei der Lösung des krystallisirten Zuckers eine Depolymerisation auch unter Erhaltung einer Krystallstructur, eine Raumvergrösserung eintritt, oder ob wirklich eine Ueberführung in den amorphen Zustand stattfindet.

Inversion von Zuckerlösungen mittels Schwefligsäure. Umfassende Versuche von K. Stiepel (Z. Zucker. 1896, 654) ergaben, dass Schwefligsäure Zucker auch bei noch so niedriger Temperatur, wenn auch langsam, invertirt.

Saftdichte und Füllungsquotient. F. Sazyma (Oesterr. Zucker. 1896, 35) bespricht die Beziehungen zwischen dem Saftabzuge, der Dichte des Diffusionssaftes und der Gewichtsmenge der in die Diffusionsbatterie eingeführten Rübenschnitte und sucht dieses durch Entwickelung von Formeln, welche die zeitraubende Rechnung ersparen sollen, näher zu beleuchten.

Zur Bestimmung des Krystallzuckergehaltes der Füllmassen mischt Cottrait (Sucr. belg. 24, 540) 100 g Füllmasse mit 50 cc Salzsäure, welche mit 50 Proc. Alkohol gemischt und mit Zucker gesättigt ist, saugt den Syrup ab und berechnet aus dem nunmehrigen Säuregehalt die Menge desselben.

Zur Controle der Nachproductenarbeit gibt B. Wachtel (Z. Böhmen 20, 169) Formeln, mit Hilfe deren man aus dem Quotienten der Schleudersyrupe einen Rückschluss ziehen kann auf die Zuckerausbeute; andererseits lässt sich berechnen, welche Totalausbeute an Rohzucker man aus einer gegebenen Füllmasse nach mehrmaligem Turnus erzielen kann.

Zur Bestimmung des Kalkgehaltes in Rübensäften fällt Fradiss (Bull. Assoc. 14, 22) als Oxalat und titrirt dieses mit Permanganat. — R. Rydlewski (D. Zucker. 1896, 2050) will mit Seifenlösung titriren.

Einheitliche Untersuchungsverfahren haben die österreichischen (Oesterr. Zucker. 1896; Z. angew. 1897, 123) und die böhmischen Chemiker aufgestellt (Z. Böhmen 20, 729).

Zusammensetzung österreichischer Consumzuckersorten bestimmten F. Stromer und A. Stift (Oesterr. Zucker. 1896, 1009).

Zur Bestimmung von Glucose empfiehlt A. W. Gerrard (J. pharm. 1895, 250) 10 cc Fehling'sche Lösung bis zur Entfärbung mit Cyankaliumlösung versetzen, dann weitere 10 cc Fehling'sche Lösung

zuzusetzen. Diese Lösung wird durch Traubenzucker reducirt, ohne dass ein Niederschlag erfolgt.

Zum Nachweis geringer Mengen Zucker in den Condensationswässern der Zuckerfabriken versetzen H. Pellet und F. Giesbers (Sucr. ind. 48, 87) die Probe mit Schwefelsäure und Quecksilberchloridlösung und vergleichen die Färbung mit bekannten Lösungen.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Zuckers empfiehlt W. Kalmann (Oesterr. Zucker. 1896, 43) das Verfahren von Mohr, nach welchem das erhaltene Kupferoxydul in saurer Ferrisulfatlösung gelöst, und das entstandene Ferrosulfat mit Chamäleon titrirt wird.

Einwirkung der alkalischen Kupferlösungen auf die Zuckerarten untersuchte sehr eingehend J. Kjeldahl (N. Rübenz. 37, 21). Er zeigt, dass man zur Erzielung übereinstimmender Ergebnisse das Erhitzen in einem Wasserstoffgasstrome vornehmen muss. Auf die beigegebenen Tabellen sei verwiesen.

Unterscheidung von Rohr- und Rübenzucker. Nach Pellet (Sucr. ind. 48, 166) ist das Verhältniss von Kali zu Natron in der Asche von Rübenzucker 3:1 bis 5:1, von Rohrzucker 9:1 bis 15:1.

Osmometer von J. Weiss (Z. Böhmen 20, *631).

Magnesiabestimmung im Kalkstein für Zuckerfabriken. Nach A. Herzfeld und A. Förster (Z. Zucker. 1896, 284) wird die Probe in Salzsäure gelöst, verdunstet, wieder gelöst und mit gefälltem Calciumcarbonat versetzt; Magnesia wird gefällt. — Herzfeld (das. S. 571) bespricht ferner die in Zuckerfabriken verwendeten Kalksteine.

Tabelle zur Bestimmung des Gehaltes der beim Ausscheidungsverfahren gewonnenen Zuckerkalkmilch an Aetzkalk nach B. Wachtel und H. Gutherz (Z. Böhmen 20, 469).

Analysen der Versuchsstation für Rübenzuckerindustrie bringt F. Strohmer (Oesterr. Zucker. 1896, Sonderabdr.); u. a.:

Schlamm aus einer osmosirten Melasse.	
Wasser	68,03 Proc.
Stickstoffhaltige Substanz als Proteïn ger.	1,81 „
Fett (Aetherextract)	3,36 „
Rohrzucker (Saccharose)	0,80 „
Kohlensaurer Kalk	19,12 „
Kalk an organische Säuren geb.	1,79 „
Nicht näher bestimmte Mineralstoffe	0,86 „
Organisch-fremde Stoffe	4,23 „

Sediment aus dem Mittelsaft-Filter.	
Wasser	67,41 Proc.
Zucker	22,60 „
Aetherextract	0,31 „
Eiweiss	0,69 „
Nichteiweissartige Stickstoffsubstanzen	0,87 „
Andere organ. Substanzen	3,09 „
Asche	5,03 „

Schlempekohlen.

	I	II	III
Wasser	0,71	1,09	1,03
Unlösliches	5,87	6,77	16,02
Kohle	3,15	2,60	5,61
Kohlensaures Kali	53,13	57,72	42,16
Chlorkalium	10,07	10,17	6,83
Schwefelsaures Kali	6,51	7,04	13,04
Phosphorsaures Kali	1,87	0,30	0,68
Kohlensaures Natron	18,33	13,68	14,60
	99,64	99,37	99,97

Steueramtliche Untersuchungsverfahren. Der Bundesrath hat am 9. Juli 1896 Ausführungsbestimmungen erlassen, aus denen hier die Untersuchungsverfahren angeführt werden mögen.

Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetz vom 27. Mai 1896.

Nr. 1. Zu § 2 des Gesetzes.

Besteuerung der Zuckerabläufe.

§ 1. Die bei der Zuckerfabrikation ursprünglich gewonnenen oder weiter bearbeiteten Abläufe (Syrup, Melasse), deren Quotient, d. h. deren procentualer Zuckergehalt in der Trockensubstanz 70 oder mehr beträgt, unterliegen der Zuckersteuer zum Satze von 14 Mk. für 100 k Nettogewicht.

Als Quotient gilt derjenige Procentsatz des Zuckergehaltes von Syrup oder Melasse, welcher sich auf Grund der Polarisation und des specifischen Gewichtes nach Brix berechnet. Auf Antrag kann die Berechnung des Quotienten nach dem chemisch ermittelten reinen Zuckergehalt des Ablaufes stattfinden.

§ 2. Zur Ermittelung des Quotienten der Zuckerabläufe, welche weniger als 2 Proc. Invertzucker enthalten, sind, sofern nicht die Berechnung des Quotienten nach dem chemisch ermittelten reinen Zuckergehalt beantragt ist, nachfolgende Amtsstellen berechtigt (Hauptzollämter).

Die zunächst vorzunehmende Untersuchung auf Invertzuckergehalt kann mit Genehmigung der Directivbehörde ausser von den voraufgeführten Amtsstellen auch von den Zuckersteuerstellen (§ 34) ausgeführt werden.

Das Verfahren für diese Untersuchung sowie für die Feststellung des Quotienten der weniger als 2 Proc. Invertzucker enthaltenden Abläufe ist in der als Anlage **A** beigefügten Anleitung vorgeschrieben.

Führt die Prüfung auf den Gehalt an Invertzucker zu dem Ergebniss, dass die weitere Untersuchung steueramtlich nicht stattfinden darf, oder wird von dem Anmelder die Berechnung des Quotienten nach dem chemisch ermittelten reinen Zuckergehalt des Ablaufes beantragt, so ist die Untersuchung einem Seitens der obersten Landes-Finanzbehörde oder auf deren Ermächtigung Seitens der Directivbehörde bezeichneten, in derartigen Untersuchungen erfahrenen, auf die Wahrnehmung des Interesses der Steuerverwaltung vereidigten Chemiker oder einer von solchen Chemikern geleiteten Anstalt zu übertragen.

In beiden Fällen erfolgt die Uebersendung von Proben des Ablaufes an den Chemiker und die Untersuchung durch diesen auf Kosten des Anmelders. Für das Verfahren in diesen Fällen ist die Anleitung in Anlage **B** maassgebend. Dabei sind Abläufe mit einem Gehalt von 2 Proc. Invertzucker und darüber zur Untersuchung auf Raffinosegehalt in der Regel nicht zuzulassen. Ausnahmsweise ist jedoch bei solchen Abläufen die Feststellung des Quotienten unter Anwendung der Raffinoseformel dann statthaft, wenn die Fabrik auf Vermischung ihrer Abläufe mit Stärkezucker oder Stärkesyrup verzichtet und durch die von der obersten Landes-Finanzbehörde anzuordnenden besonderen Controlen die Möglichkeit einer Beimischung von Stärkezucker oder Stärkesyrup zu den Abläufen vor deren steueramtlicher Abfertigung aus der Fabrik mit genügender Sicherheit ausgeschlossen erscheint.

Sowohl die Amtsstellen, als auch die Chemiker haben bei der Polarisation der Abläufe die Vorschriften der Anlage C zu beachten.

Anlage A.

Anleitung für die Steuerstellen zur Untersuchung der Zuckerabläufe auf Invertzuckergehalt und zur Feststellung des Quotienten der weniger als 2 Proc. Invertzucker enthaltenden Zuckerabläufe.

1. Untersuchung der Zuckerabläufe auf Invertzuckergehalt.

In einer tarirten Porzellanschale werden genau 10 g des zuvor durch Anwärmen dünnflüssig gemachten Ablaufes abgewogen und durch Zusatz von etwa 50 cc warmem Wasser, sowie durch Umrühren mit einem Glasstabe in Lösung gebracht. Die Lösung bedarf, auch wenn sie getrübt erscheinen sollte, in der Regel einer Filtration nicht. Man bringt sie in eine sogenannte Erlenmeyer'sche Kochflasche von etwa 200 cc Rauminhalt oder in eine entsprechend grosse Porzellanschale und fügt 50 cc Fehling'sche Lösung hinzu.

Die Fehling'sche Lösung erhält man durch Zusammengiessen gleicher Theile von Kupfervitriollösung (34,639 g reiner krystallisirter Kupfervitriol, zu 500 cc mit Wasser gelöst) und Seignettesalznatronlauge (173 g krystallisirtes Seignettesalz, in 400 cc Wasser gelöst; die Lösung vermischt mit 100 cc einer Natronlauge, welche 500 g Natronhydrat im Liter enthält). Beide Flüssigkeiten, welche fertig von einer Chemikalienhandlung zu beziehen sind, müssen getrennt aufbewahrt werden; von jeder derselben sind 25 cc mittels besonderer Pipette zu entnehmen und der Lösung des Zuckerablaufes unter Umschütteln zuzusetzen. Soll eine grössere Zahl von Untersuchungen nach einander stattfinden, so dürfen beide Bestandtheile der Fehling'schen Lösung in entsprechender Menge mit einander vermischt werden; doch ist die Verwendung der Mischung nur innerhalb 3 Tagen zulässig, weil sie bei längerem Stehen zur Analyse untauglich wird.

Die mit der Fehling'schen Lösung versetzte Flüssigkeit wird im Kochkolben auf ein durch einen Dreifuss getragenes Drahtnetz gestellt, welches sich über einem Bunsenbrenner oder einer guten Spirituslampe befindet, aufgekocht und 2 Minuten im Sieden erhalten. Die Zeit des Siedens darf nicht abgekürzt werden.

Hierauf entfernt man den Brenner bez. die Lampe, wartet einige Minuten, bis ein in der Flüssigkeit entstandener Niederschlag sich abgesetzt hat, hält den Kolben gegen das Licht und beobachtet, ob die Flüssigkeit noch blau gefärbt ist. Ist noch Kupfer in der Lösung vorhanden, was durch die blaue Farbe angezeigt wird, so enthält die Lösung weniger als 2 Proc. Invertzucker.

Die Färbung erkennt man deutlicher, wenn man ein Blatt weisses Schreibpapier hinter den Kolben hält und die Flüssigkeit im auffallenden Lichte beobachtet.

Sollte die Flüssigkeit mit dem Kolben gelbgrün oder bräunlich erscheinen, so liegt die Möglichkeit vor, dass noch unzersetzte Kupferlösung vorhanden ist und die blaue Farbe derselben nur durch die gelbbraune Farbe des Ablaufes verdeckt wird. In solchen Fällen ist wie folgt zu verfahren:

Man fertigt aus gutem, dickem Filtrirpapier ein kleines Filter, feuchtet es mit etwas Wasser an und setzt es in einen Glastrichter ein, wobei es am Rand des Trichters gut festgedrückt wird. Der letztere wird auf ein Reagensgläschen gesetzt. Hierauf filtrirt man etwa 10 cc der gekochten Flüssigkeit durch das Filter und setzt dem Filtrat ungefähr die gleiche Menge Essigsäure und einen oder zwei Tropfen einer wässerigen Lösung von gelbem Blutlaugensalz hinzu. Entsteht hierbei eine intensiv rothe Färbung des Filtrates, so ist noch Kupfer in der Lösung und somit erwiesen, dass der Zuckerablauf weniger als 2 Proc. Invertzucker enthält.

2. Feststellung des Quotienten der weniger als 2 Proc. Invertzucker enthaltenden Zuckerabläufe.

Als Quotient gilt nach § 1 Absatz 2 der Ausführungsbestimmungen derjenige Procentsatz des Zuckergehaltes des betreffenden Ablaufes, welcher sich auf Grund der Polarisation und des specifischen Gewichtes nach Brix berechnet.

a) Ermittelung des specifischen Gewichtes nach Brix.

In einem tarirten Becherglase werden 200 bis 300 g des zu untersuchenden Zuckerablaufes abgewogen. Man fügt alsdann 100 bis 200 cc heisses destillirtes Wasser hinzu, rührt mit einem Glasstabe so lange vorsichtig (um das Glas nicht zu zerstossen) um, bis der Ablauf sich vollständig im Wasser gelöst hat, und stellt das Becherglas in kaltes Wasser, bis der Inhalt ungefähr Zimmertemperatur angenommen hat. Hierauf stellt man das Becherglas wiederum auf die Wage und setzt aus einer Spritzflasche vorsichtig noch so viel Wasser hinzu, dass das Gewicht des im Ganzen hinzugesetzten Wassers gleich demjenigen der verwendeten Menge des Zuckerablaufes ist. Waren beispielsweise 251 g Zuckerablauf zur Untersuchung abgewogen worden, so ist so lange Wasser hinzuzusetzen, bis die Flüssigkeit 502 g wiegt. Nach dem Hinzufügen des Wassers rührt man die Flüssigkeit nochmals um und füllt damit den zur Vornahme der Spindelung bestimmten Glascylinder so weit, dass die Flüssigkeit durch das Einsenken der Brix'schen Spindel nicht ganz bis zum oberen Rande steigt. Der Cylinder muss senkrecht aufgestellt werden, so dass die Spindel frei in der Flüssigkeit schwimmen kann, ohne seine Wandung zu berühren. Man senkt die Spindel langsam in die Flüssigkeit ein und achtet dabei darauf, dass derjenige Theil des Instrumentes nicht benetzt wird, welcher ausserhalb der Flüssigkeit verbleibt, nachdem es frei schwimmend zur Ruhe gekommen ist. Ist letzteres geschehen, so liest man an der Spindel den Saccharometergrad an derjenigen Linie ab, in welcher der Flüssigkeitsspiegel die Spindel schneidet.

Die an der Spindel abgelesenen Grade gelten nur für die Normaltemperatur von 17,5°. Besitzt die Flüssigkeit nicht zufällig die Normaltemperatur, so müssen die abgelesenen Grade, nachdem die wirkliche Temperatur an dem am Bauche der Spindel angebrachten Thermometer ermittelt worden ist, nach Maassgabe der folgenden Tabelle (S. 833) berichtigt werden.

Nach der Berichtigung sind die Grade Brix in der Weise auf volle Zehntelgrade abzurunden, dass 5 und mehr Hundertstel als 1 Zehntelgrad gerechnet und geringere Beträge weggelassen werden.

Die ermittelten Grade sind schliesslich mit 2 zu multipliciren, weil die zur Spindelung verwendete Menge des Ablaufes mit der gleichen Menge Wasser verdünnt worden ist.

b) Polarisation.

Bei der Polarisation der Zuckerabläufe ist mit Rücksicht auf deren dunkle Färbung von den in der Anlage C der Ausführungsbestimmungen ertheilten bezüglichen Vorschriften in folgenden Beziehungen abzuweichen:

Zur Untersuchung wird nur das halbe Normalgewicht (13,024 g) des Zuckerablaufes verwendet. Man wiegt diese Menge in einer Porzellanschale ab, fügt 40 bis 50 cc lauwarmes destillirtes Wasser hinzu und rührt mit einem Glasstabe so lange um, bis der Ablauf im Wasser sich vollständig gelöst hat. Hierauf wird die Flüssigkeit in den Kolben gespült und vor dem Auffüllen zur Marke geklärt.

Behufs der Klärung lässt man zunächst etwa 5 cc Bleiessig in den Kolben einfliessen. Ist die Flüssigkeit, nachdem der entstehende Niederschlag sich abgesetzt hat — was meist in wenigen Minuten geschieht —, noch zu dunkel, so fährt man mit dem Zusatze von Bleiessig fort. bis die genügende Helligkeit erreicht ist. Oft sind bis zu 12 cc Bleiessig zur Klärung erforderlich. Dabei ist jedoch zu beachten, dass Bleiessig zwar genügend, aber in nicht zu grossen Mengen hinzugesetzt werden darf; jeder neu hinzugesetzte Tropfen Bleiessig muss noch einen Niederschlag in der Flüssigkeit hervorbringen.

Gelingt es nicht, die letztere durch den Zusatz von Bleiessig so weit zu klären, dass die Polarisation im 200 mm-Rohre ausgeführt werden kann, so ist zu versuchen, ob dies im 100 mm-Rohre möglich ist. Gelingt auch dies nicht, so muss eine neue Untersuchungsprobe hergestellt und diese vor dem Bleiessigzusatze mit etwa 10 cc Alaun- oder Gerbsäurelösung versetzt werden; diese Lösungen geben mit Bleiessig starke Niederschläge, welche klärend wirken, und gestatten die Anwendung grosser Mengen Bleiessig.

Tabelle für die Berichtigung der Grade Brix bei einer von der Normaltemperatur (17,5°) abweichenden Temperatur.

Bei einer Temperatur nach Celsius von	und bei							
	25	30	35	40	50	60	70	75
	Graden der Lösung							
	sind von der Saccharometeranzeige abzuziehen: Grade							
0°	0,72	0,82	0,92	0,98	1,11	1,22	1,25	1,29
5°	0,59	0,65	0,72	0,75	0,80	0,88	0,91	0,94
10°	0,39	0,42	0,45	0,48	0,50	0,54	0,58	0,61
11°	0,34	0,36	0,39	0,41	0,43	0,47	0,50	0,53
12°	0,29	0,31	0,33	0,34	0,36	0,40	0,42	0,46
13°	0,24	0,26	0,27	0,28	0,29	0,33	0,35	0,39
14°	0,19	0,21	0,22	0,22	0,23	0,26	0,28	0,32
15°	0,15	0,16	0,17	0,16	0,17	0,19	0,21	0,25
16°	0,10	0,11	0,12	0,12	0,12	0,14	0,16	0,18
17°	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	0,05	0,06
	sind zur Saccharometeranzeige hinzuzurechnen: Grade							
18°	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02
19°	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,08	0,06
20°	0,18	0,18	0,18	0,19	0,19	0,18	0,15	0,11
21°	0,25	0,25	0,25	0,26	0,26	0,25	0,22	0,18
22°	0,32	0,32	0,32	0,33	0,34	0,32	0,29	0,25
23°	0,39	0,39	0,39	0,40	0,42	0,39	0,36	0,33
24°	0,46	0,46	0,47	0,47	0,50	0,46	0,43	0,40
25°	0,53	0,54	0,55	0,55	0,58	0,54	0,51	0,48
26°	0,60	0,61	0,62	0,62	0,66	0,62	0,58	0,55
27°	0,68	0,68	0,69	0,70	0,74	0,70	0,65	0,62
28°	0,76	0,76	0,78	0,78	0,82	0,78	0,72	0,70
29°	0,84	0,84	0,86	0,86	0,90	0,86	0,80	0,78
30°	0,92	0,92	0,94	0,94	0,98	0,94	0,88	0,86

Nachdem die Polarisation ausgeführt ist, sind die abgelesenen Polarisationsgrade mit 2 zu multipliciren, weil nur das halbe Normalgewicht zur Untersuchung verwendet worden ist. Hat man statt eines 200 mm-Rohres ein 100 mm-Rohr angewendet, so sind die abgelesenen Grade mit 4 zu multipliciren.

c) Berechnung der Quotienten.

Bezeichnet man die ermittelten Grade Brix mit B und die ermittelten Polarisationsgrade mit P, so berechnet sich der Quotient Q nach der Formel $Q = \frac{100\,P}{B}$. Bei Angabe des Endergebnisses sind geringere Bruchtheile als volle Zehntel fortzulassen.

Beispiel für die Feststellung des Quotienten.

200 g eines Zuckerablaufes sind mit 200 g Wasser verdünnt worden. Die Brix'sche Spindel zeigt 35,2° bei einer Temperatur von 21°, nach der obigen Tabelle sind 0,25° hinzuzurechnen; es berechnen sich daher 35,45 oder abgerundet 35,5 und nach der Verdoppelung 71° Brix. Die Polarisation des halben Normalgewichtes im 200 mm-Rohre zeigt 25,2° an; daher beträgt die wirkliche Polarisation $25{,}2 \times 2 = 50{,}4°$. Der Quotient berechnet sich hiernach auf $\frac{100 . 50{,}4}{71} = 70{,}9$.

Schlussbestimmung.

Der Revisionsbefund hat folgende Angaben zu enthalten: das Ergebniss der Prüfung auf Invertzuckergehalt, die abgelesenen Spindelgrade, die Temperatur der Lösung, die berechneten Spindelgrade für den unverdünnten Zuckerablauf, die Polarisation für das ganze Normalgewicht und den Quotienten.

Anlage B.

Anleitung für die Chemiker.

I. zur Feststellung des Quotienten der 2 Proc. oder mehr Invertzucker enthaltenden Zuckerabläufe und der auf Raffinosegehalt zu untersuchenden Zuckerabläufe,

sowie

II. zur Feststellung des Zuckergehaltes raffinoseverdächtiger krystallisirter Zucker.

I. Feststellung des Quotienten von Zuckerabläufen.

Nach den Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetz soll die Feststellung des Quotienten eines Zuckerablaufes einem Chemiker übertragen werden, wenn

a) bei der Abfertigungsstelle oder dem Amt, an welches die Probe versendet wird, zur Ermittelung des Quotienten geeignete Beamte nicht vorhanden sind,
b) der Zuckerablauf 2 Proc. oder mehr Invertzucker enthält, oder
c) der Anmelder die Berechnung des Quotienten nach dem chemisch ermittelten reinen Zuckergehalt beantragt hat.

Den Chemikern wird bei der Uebersendung der Proben von der Amtsstelle jedesmal mitgetheilt werden, aus welchem der vorangegebenen Gründe die Untersuchung erfolgen soll, sowie in den unter c bezeichneten Fällen ausserdem, ob die Anwendung der Raffinoseformel gemäss der Vorschrift des § 2 Absatz 5 im letzten Satz der Ausführungsbestimmungen auch bei 2 oder mehr Procent Invertzuckergehalt zulässig ist.

In den unter a bezeichneten Fällen haben die Chemiker nach den Vorschriften der Anlage A der Ausführungsbestimmungen zu verfahren, jedoch mit der Maassgabe, dass die Grade Brix in der im nachstehenden Abschnitt 1 angegebenen Weise zu ermitteln sind.

In den unter b bezeichneten Fällen erfolgt die Feststellung des Quotienten nach den Vorschriften des nachstehenden Abschnittes 1.

In den unter c bezeichneten Fällen ist, sofern die Anwendung der Raffinoseformel zulässig ist, nach den Vorschriften des nachstehenden Abschnittes 2, andernfalls nach denjenigen des nachstehenden Abschnittes 1 zu verfahren. Hängt die Zulässigkeit der Anwendung der Raffinoseformel davon ab, dass der Ablauf weniger als 2 Proc. Invertzucker enthält, so ist derselbe zunächst unter Anwendung der Vorschriften im Abschnitt 1 der Anlage A auf Invertzuckergehalt zu prüfen.

1. Feststellung des Quotienten der 2 Proc. oder mehr Invertzucker enthaltenden Abläufe.

Bei der Untersuchung der Abläufe von 2 Proc. oder mehr Invertzuckergehalt sind die Grade Brix aus dem vermittels des Pyknometers festgestellten specifischen Gewichtes des unverdünnten Ablaufes zu berechnen.

Ergibt sich aus den Graden Brix und der jedesmal zunächst zu ermittelnden directen Polarisation ein Quotient von 70 oder mehr, so ist jede weitere Untersuchung zu unterlassen, da eine solche doch nur zu einer Erhöhung des Quotienten führen würde.

Ergibt sich aber bei der vorläufigen Ermittelung eines Quotient unter 70, so ist die genaue Ermittelung des Zuckergehaltes erforderlich. Dabei ist nicht wie im Fabrikbetriebe nur der Rohrzucker als Zucker zu rechnen, sondern der vorhandene Invertzucker durch Abzug von $^1/_{20}$ auf Rohrzucker umgerechnet zu der direct gefundenen Menge des letzteren hinzuzurechnen und die Summe der Berechnung zu Grunde zu legen.

Der Invertzucker pflegt in den Abläufen zwar häufig inactiv zu sein, kann aber doch auch die normale Linksdrehung besitzen und somit die Polarisation des vorhandenen Rohrzuckers zu gering erscheinen lassen. Deshalb ist es bei der Untersuchung von Zuckerabläufen nicht zulässig, in gleicher Weise wie dies von **Meissl** für den festen Colonialzucker vorgeschlagen worden ist, den gefundenen Invertzucker mit 0,34 zu multipliciren und die erhaltene Zahl der Polarisation zuzuzählen. Wollte man in dieser Weise verfahren, so würde in vielen Fällen der Zuckergehalt der Abläufe ihrem wirklichen Zuckergehalte gegenüber zu hoch ermittelt werden. Immerhin wird aber die Möglichkeit im Auge zu behalten sein, dass in Folge des Drehungsvermögens des Invertzuckers nach links bei Anwesenheit grösserer Mengen desselben der Rohrzuckergehalt viel zu niedrig gefunden wird. Im Hinblick auf diese Verhältnisse erscheint im Allgemeinen die Berechnung des Gesammtzuckers aus der Polarisation und dem gefundenen Invertzucker nur in solchen Fällen statthaft, wo die Menge des Invertzuckers nicht über ein gewisses Maass hinausgeht. Beispielsweise würde bei Anwesenheit von 6 Proc. Invertzucker die Polarisation des Rübenzuckers bereits um $6 \times 0{,}34 = 2{,}04$ Proc. zu niedrig ausfallen können. Es empfiehlt sich daher, bei Zuckerabläufen im Allgemeinen von der optischen Methode der Zuckerbestimmung gänzlich abzusehen und die gewichtsanalytische anzuwenden, für welche weiter unten unter a eine rasch auszuführende Arbeitsweise angegeben ist.

Eine Ausnahme tritt ein bei Anwesenheit von Stärkezucker in den Abläufen. Da man die Menge des vorhandenen Stärkezuckers nicht genau bestimmen kann, und da ferner das Reductionsvermögen des Stärkezuckers, welches bei der Handelswaare entsprechend einem Gehalt von ungefähr 40 bis 60 Proc. Glucose schwankt, unter denjenigen Bedingungen, unter welchen die Inversion der Zuckerabläufe behufs Ausführung der gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung vorgenommen wird, fast unverändert bleibt, so ist in Fällen, in denen solcher vorhanden ist, die gewichtsanalytische Methode zur Feststellung des gesammten Gehaltes an Rohrzucker bez. des Quotienten nicht mehr anwendbar. Sie würde im Gegentheil zu grossen Irrthümern führen und es würden Abläufe von einem Quotienten über 70, nach dieser Methode untersucht, nach Zusatz einer gewissen Menge Stärkezucker als solche von einem Quotienten unter 70 erscheinen. Ist aber Stärkezucker zugegen, so wird die Linksdrehung des Invertzuckers auf die Polarisation des Zuckers gar nicht mehr wie bei unverschnittenen Abläufen wirken, weil der Stärkezucker ein ungleich höheres Rechtsdrehungsvermögen besitzt als die anderen vorhandenen Zuckerarten. Um Täuschungen zu verhüten, welche durch Vermischen von Abläufen von einem Quotienten über 70 mit Stärkezucker leicht möglich sein würden, ist deshalb in allen Fällen, in denen Stärkezucker zugegen ist, der Gesammtzuckergehalt aus der Polarisation und dem direct zu bestimmenden Invertzucker zu berechnen, wie nachstehend unter b vorgeschrieben ist.

Jeder Ablauf von 2 Proc. oder mehr Invertzuckergehalt ist demnach zuvörderst daraufhin zu prüfen, ob er etwa Stärkezucker enthält.

In den Zuckerfabriken wird Stärkezucker den Rohrzuckerabläufen nur selten zugesetzt. Namentlich werden Melassen, welche zur Versendung nach Branntweinbrennereien oder Melasseentzuckerungsanstalten bestimmt sind, Stärkezucker in der Regel nicht enthalten, weil sie sich in diesen Gewerbsanstalten nur schwierig würden verarbeiten lassen. Glaubt nun der untersuchende Chemiker auf Grund seiner Kenntniss des Ursprungs oder der Bestimmung des betreffenden Zuckerablaufes nach pflichtmässigem Ermessen mit genügender Sicherheit annehmen zu können, dass der zu untersuchende Ablauf Stärkezucker nicht enthält, so kann er von der bezüglichen Prüfung auf chemischem Wege absehen. Andernfalls hat die chemische Untersuchung auf Stärkezuckergehalt in folgender Weise stattzufinden:

Das halbe Normalgewicht wird im Hundertkolben in 75 cc Wasser gelöst und mit 5 cc Salzsäure von 1,19 spec. Gew. bei 67 bis 70° invertirt. Darauf wird zu Hundert aufgefüllt und mit $^1/_2$ bis 1, bei dunklen Abläufen auch mit 2 bis 3 g mit Salzsäure ausgewaschener Knochen- oder Blutkohle entfärbt, welche man in trockenem Zustande in den Hundertkolben bringt. Wendet man Blutkohle an, so

ist ihr Absorptionsfactor für Invertzucker, welcher nicht für alle Sorten gleich ist, zu bestimmen und die am Polarimeter abgelesene Zahl entsprechend zu berichtigen. Unverfälschte Abläufe nehmen zwar erfahrungsgemäss häufig nicht ganz die normale Linksdrehung an, welche bei 20° gleich 0,327 der ursprünglichen Rechtsdrehung ist, doch beträgt dieselbe immer mindestens den fünften Theil der letzteren. Es sollen daher nur solche Abläufe als mit Stärkezucker versetzt behandelt werden, deren Linksdrehung nach der Inversion geringer ist als $^1/_5$ der Rechtsdrehung vor der Inversion. Beispielsweise würde ein Syrup von 55° Polarisation, welcher nach der Inversion eine Linksdrehung von weniger als — 11 oder etwa gar Rechtsdrehung zeigt, als mit Stärkezucker versetzt zu bezeichnen sein.

a) Stärkezuckerfreie Abläufe.

Bei stärkezuckerfreien Abläufen kann die Gesammtzuckerbestimmung in einer einzigen Operation ausgeführt werden.

Man wägt das halbe Normalgewicht (13,024 g) ab, löst in einem Hundertkölbchen in 75 cc Wasser, setzt 5 cc Salzsäure von 1,19 spec. Gew. hinzu und erwärmt auf 67 bis 70° im Wasserbade. Auf dieser Temperatur 67 bis 70° wird der Kolbeninhalt noch 5 Minuten unter häufigem Umschütteln gehalten. Da das Anwärmen $2^1/_2$ bis 5 Minuten in Anspruch nehmen kann, so wird die Ausführung dieser Operation im Ganzen $7^1/_2$ bis 10 Minuten in Anspruch nehmen; in jedem Falle soll sie in 10 Minuten beendet sein. Man füllt zur Marke auf, verdünnt darauf 50 cc von den 100 cc zum Liter, nimmt davon 25 cc (entsprechend 0,1628 g Substanz) in eine Erlenmeyer'sche Kochflasche und setzt, um die vorhandene freie Säure zu neutralisiren, 25 cc einer Lösung von kohlensaurem Natron hinzu, welche durch Lösen von 1,7 g wasserfreiem Salze zum Liter bereitet ist. Darauf versetzt man mit 50 cc Fehling'scher Lösung, erhitzt in derselben Weise wie bei der Invertzuckerbestimmung zum Sieden und hält die Flüssigkeit genau 3 Minuten im Kochen. Das Anwärmen der Flüssigkeit soll möglichst rasch mittels eines guten Dreibrenners geschehen und unter Benutzung eines Drahtnetzes mit übergelegter ausgeschnittener Asbestpappe $3^1/_2$ bis 4 Minuten in Anspruch nehmen; sobald die Flüssigkeit kräftig siedet, wird der Dreibrenner mit einem Einbrenner vertauscht. Nach beendetem Erhitzen verdünnt man die Flüssigkeit in der Kochflasche mit dem gleichen Volumen luftfreiem Wasser und verfährt im Uebrigen genau wie bei der Invertzuckerbestimmung. Zur Berechnung des Resultates können die in der Literatur vorhandenen Tabellen nicht dienen, weil dieselben nicht für Invertzucker, sondern nur für Glucose oder auch Gemenge von Invertzucker mit Saccharose gelten; der der gefundenen Kupfermenge entsprechende Rohrzuckergehalt des Ablaufes ist vielmehr ausschliesslich mit Benutzung der folgenden Tabelle zu ermitteln, welche ihn unmittelbar in Procenten angibt. Der Umrechnung des Invertzuckers in Rohrzucker ist man demnach bei Benutzung der Tabelle (S. 837) überhoben.

Bei der Berechnung des Quotienten sind geringere Bruchtheile als volle Zehntel fortzulassen.

Beispiel: 25 cc des invertirten Zuckerablaufes = 0,1628 g Substanz geben bei der Reduction 171 mg Kupfer; diese entsprechen 52,99 oder abgerundet 52,9 Proc. Zucker. Angenommen, der Ablauf zeige 75,6° Brix, so ist sein Quotient 69,97 oder abgerundet 69,9.

b) Stärkezuckerhaltige Abläufe.

Bei stärkezuckerhaltigen Abläufen muss, wie schon Eingangs erwähnt ist, zur Feststellung des Gesammtzuckergehaltes der Weg eingeschlagen werden, dass zu der Polarisation der bereits vorhandene Invertzucker, welcher sich aus dem directen Reductionsvermögen des Ablaufes gegen Fehling'sche Lösung berechnet, hinzugerechnet wird.

Bei der Bestimmung des Invertzuckers muss man im vorliegenden Falle, da für 10 g Substanz, welche sonst gewöhnlich dazu verwendet werden, die Fehling'sche Lösung nicht ausreichen würde, erst versuchen, welche Substanzmenge genommen werden darf. Dies geschieht am bequemsten, indem man 10 g Syrup zu 100 cc löst, in mehrere Reagensgläser je 5 cc Fehling'sche Lösung

Tabelle zur Berechnung des dem vorhandenen Invertzucker entsprechenden procentualen Rohrzuckergehaltes aus der gefundenen Kupfermenge bei 3 Minuten Kochdauer und 0,1628 g Substanz.

Kupfer mg	Rohrzucker Proc.	Kupfer mg	Rohrzucker Proc.	Kupfer mg	Rohrzucker Proc.	Kupfer mg	Rohrzucker Proc.
79	24,57	126	38,87	173	53,63	220	68,87
80	24,87	127	39,18	174	53,95	221	69,20
81	25,17	128	39,49	175	54,27	222	69,53
82	25,47	129	39,80	176	54,59	223	69,87
83	25,78	130	40,11	177	54.91	224	70,20
84	26,08	131	40,42	178	55,23	225	70,53
85	26,38	132	40,73	179	55,55	226	70,86
86	26,68	133	41,04	180	55,87	227	71,19
87	26,98	134	41,35	181	56,19	228	71,53
88	27,29	135	41,66	182	56,51	229	71,86
89	27,59	136	41,98	183	56,83	230	72,19
90	27,89	137	42,29	184	57,15	231	72,52
91	28,19	138	42,60	185	57,47	232	72,85
92	28,50	139	42,91	186	57,79	233	73,18
93	28,80	140	43,22	187	58,11	234	73,51
94	29,10	141	43,53	188	58,43	235	73,85
95	29,40	142	43,85	189	58,75	236	74,18
96	29,71	143	44.16	190	59,07	237	74,51
97	30,02	144	44,48	191	59,39	238	74,84
98	30,32	145	44,79	192	59,72	239	75,17
99	30,63	146	45,10	193	60,04	240	75,50
100	30,93	147	45,42	194	60,36	241	75,83
101	31,24	148	45,73	195	60,69	242	76,17
102	31,54	149	46,05	196	61,01	243	76,51
103	31,85	150	46,36	197	61,33	244	76,84
104	32,15	151	46,68	198	61,65	245	77,18
105	32,45	152	46,99	199	61,98	246	77,51
106	32,76	153	47,30	200	62,30	247	77,85
107	33,06	154	47,62	201	62,63	248	78,18
108	33,36	155	47,93	202	62,95	249	78,52
109	33,67	156	48,25	203	63,28	250	78,85
110	33,97	157	48,56	204	63,60	251	79,19
111	34,27	158	48,88	205	63,93	252	79,53
112	34,58	159	49,19	206	64,26	253	79,88
113	34,88	160	49,50	207	64,58	254	80,22
114	35,19	161	49,82	208	64,91	255	80,56
115	35,49	162	50,13	209	65,23	256	80,90
116	35,80	163	50,45	210	65,56	257	81,24
117	36,10	164	50,76	211	65,89	258	81,59
118	36,41	165	51,08	212	66,22	259	81,93
119	36,71	166	51,40	213	66,55	260	82,27
120	37,01	167	51,72	214	66,88	261	82,61
121	37,32	168	52,04	215	67,21	262	82,95
122	37,63	169	52,35	216	67,55	263	83,30
123	37,94	170	52,67	217	67,88	264	83,64
124	38,25	171	52,99	218	68,21	265	83,98
125	38,56	172	53,31	219	68,54	266	84,32

und verschiedene Mengen der Substanzlösung, nämlich in das erste 8, in das zweite 6, in das dritte 4 und in das letzte 2 cc bringt und aufkochen lässt; dasjenige Reagensgläschen, in welchem die Fehling'sche Lösung nicht mehr entfärbt wird, bestimmt alsdann die Menge der anzuwendenden Substanz. Tritt beispielsweise die Entfärbung in demjenigen Reagensgläschen nicht mehr ein, welches 6 cc der Substanzlösung enthält, so sind 6 g Substanz zur Analyse abzuwägen. Die abgewogene Substanzmenge löst man in 50 cc Wasser und versetzt, ohne vorher mit Bleiessig zu klären, mit 50 cc Fehling'scher Lösung, kocht 2 Minuten und verfährt weiter in der Weise, wie bei der Untersuchung der festen Zucker auf Invertzucker üblich ist. Die Berechnung des Invertzuckers geschieht wie vorstehend.

Es sei

Pol die Polarisation der Substanz,

p die zur Invertzuckerbestimmung angewandte Menge derselben, welche Cu g Kupfer ergeben hat.

Die Menge des Invertzuckers kann annähernd $= \frac{Cu}{2}$ gesetzt werden und soll mit A bezeichnet werden. Es ergibt sich alsdann aus der Proportion

$$\left(A + \frac{p \times Pol}{100}\right) : A = 100 : B$$

für B diejenige Menge Invertzucker, welche in 100 Th. Rohrzucker + Invertzucker vorhanden ist.

Den procentualen Invertzuckergehalt der Substanz erhält man mit der Formel $\frac{Cu}{p} \times F =$ Proc. Invertzucker, worin p die angewandte Menge der Substanz und F einen aus der folgenden Tabelle zu entnehmenden Factor bedeutet.

Man benutzt dabei diejenige Spalte und diejenige Zeile der Tabelle, deren Bezeichnungen den für A und B gefundenen Werthen am nächsten kommen; am Kreuzungspunkte findet sich der gesuchte Factor F.

Tabelle der bei der Bestimmung des Invertzuckers neben Rohrzucker in Rechnung zu stellenden Factoren.

Invertzucker auf 100 Gesammtzucker = B	Milligramm Invertzucker = A						
	200	175	150	125	100	75	50
100	56,4	55,4	54,5	53,8	53,2	53,0	53,0
90	56,3	55,3	54,4	53,8	53,2	52,9	52,9
80	56,2	55,2	54,3	53,7	53,2	52,7	52,7
70	56,1	55,1	54,2	53,7	53,2	52,6	52,6
60	55,9	55,0	54,1	53,6	53,1	52,5	52,4
50	55,7	54,9	54,0	53,5	53,1	52,3	52,2
40	55,6	54,7	53,8	53,2	52,8	52,1	51,9
30	55,5	54,5	53,5	52,9	52,5	51,9	51,6
20	55,4	54,3	53,3	52,7	52,2	51,7	51,3
10	54,6	53,6	53,1	52,6	52,1	51,6	51,2
9	54,1	53,6	52,6	52,1	51,6	51,2	50,7
8	53,6	53,1	52,1	51,6	51,2	50,7	50,3
7	53,6	53,1	52,1	51,2	50,7	50,3	49,8
6	53,1	52,6	51,6	50,7	50,3	49,8	48,9
5	52,6	52,1	51,2	50,3	49,4	48,9	48,5
4	52,1	51,2	50,7	49,8	48,9	47,7	46,9
3	50,7	50,3	49,8	48,9	47,7	46,2	45,1
2	49,9	48,9	48,5	47,3	45,8	43,3	40,0
1	47,7	47,3	46,5	45,1	43,3	41,2	38,1

Beispiel: Angenommen, die Polarisation des Ablaufes sei 86,4 und es seien für 3,256 g Substanz (p) 0,290 g Kupfer (Cu) gefunden, so ist:

$$\left(A + \frac{p \times Pol}{100}\right) : A = \left(0{,}145 + \frac{3{,}256 \times 86{,}4}{100}\right) : 0{,}145$$

$= 2{,}958 : 0{,}145 = 100 : 4{,}9$; mithin $B = 4{,}9$.

Dem Werthe von A mit 140 mg kommt in der Tabelle der Werth von 150 mg, dem Invertzucker auf 100 Gesammtzucker mit 4,9 die Zahl 5 am nächsten; am Kreuzungspunkte der mit 5 Proc. Invertzucker bezeichneten Zeile mit der Spalte für 150 mg findet sich der Factor 51,2.

Wird dieser in die Formel $\frac{Cu}{p} \times F$ eingesetzt, so erhält man $\frac{0{,}290}{3{,}256} \times 51{,}2 = 4{,}56$ Proc. Invertzucker. Hierauf wird der Invertzucker durch Abzug von $^1/_{20}$ auf Saccharose umgerechnet und die erhaltene Zahl (4,56 — 0,23 = 4,33) zu derjenigen der Polarisation hinzugezählt. Aus der Summe und den Graden Brix ermittelt man alsdann den Quotienten in bekannter Weise.

2. Feststellung des Quotienten der auf Raffinosegehalt zu untersuchenden Zuckerabläufe.

Nachdem die Grade Brix des betreffenden Zuckerablaufes in der im Abschnitt 1 angegebenen Weise ermittelt worden sind, wird der Zuckergehalt desselben aus der directen Polarisation (P) und der bei 20° oder bei einer wenig davon abweichenden Temperatur unter entsprechender Correctur zu ermittelnden Polarisation nach der Inversion (J) vermittels der Formel

$$Z\,(\text{Zucker}) = \frac{0{,}5124\,P - J}{0{,}839}$$

festgestellt.

Will man ausserdem den Gehalt an Raffinose ermitteln, so dient dazu die Formel

$$R\,(\text{Raffinose}) = \frac{P - Z}{1{,}852}.$$

Die Inversion ist in der im Abschnitt 1 unter a angegebenen Weise zu bewirken.

Beispiel: Für einen Ablauf von 85,6° Brix, 76,6° directer Polarisation und — 3,0° Polarisation nach der Inversion (für das ganze Normalgewicht) berechnet sich der Zuckergehalt auf

$$\frac{0{,}5124 \,.\, 76{,}6 + 3}{0{,}839} = 50{,}4 \text{ Proc.}$$

und der Quotient auf 58,8.

II. Feststellung des Zuckergehaltes raffinoseverdächtiger krystallisirter Zucker.

Die Feststellung des Zuckergehaltes raffinosehaltiger krystallisirter Zucker erfolgt ebenso wie diejenige raffinosehaltiger Zuckerabläufe nach den Vorschriften unter I 2.

Als raffinosehaltig sollen nur solche Zucker angesehen werden, bei denen die Differenz des Zuckergehaltes nach der directen Polarisation und desjenigen, welcher sich unter Anwendung der Raffinoseformel ergeben hat, für Zucker der Klasse a mehr als 1 Proc., für Zucker der Klassen b und c mehr als 0,6 Proc. beträgt, weil geringere Differenzen mitunter auch bei raffinosefreien Zuckern gefunden werden und möglicherweise die Folge von Untersuchungsfehlern sind.

Bei Differenzen von 1 bez. 0,6 Proc. oder weniger ist sonach das Ergebniss der directen Polarisation als der wirkliche Zuckergehalt des untersuchten Zuckers anzusehen. Ergibt die Polarisation unter 90, so ist von der weiteren Untersuchung abzusehen.

Bei Angabe des Endergebnisses sind geringere Bruchtheile als volle Zehntel unberücksichtigt zu lassen. Beispielsweise ist ein Zuckergehalt von 97,19 auf 97,1 abzurunden.

Schlussbestimmung.

Ueber jede Untersuchung ist eine schriftliche Befundsbescheinigung auszustellen und der Amtsstelle, welche die betreffende Probe eingesendet hat, zu übermitteln. Die Bescheinigung hat ausser der genauen Bezeichnung der Probe zu enthalten:

I. bei der Feststellung des Quotienten von Zuckerabläufen:

1. in den Eingangs unter a bezeichneten Fällen:
   das specifische Gewicht, die daraus berechneten Grade Brix, die directe Polarisation und den berechneten Quotienten;
2. in den Eingangs unter b bezeichneten Fällen:
   das Ergebniss der Prüfung auf Invertzuckergehalt, das specifische Gewicht, die daraus berechneten Grade Brix, die directe Polarisation; ferner, falls aus den bisher bezeichneten Angaben ein Quotient von weniger als 70 sich berechnet, entweder die Angabe der Gründe, aus denen die Untersuchung der Probe auf Stärkezuckergehalt unterblieben ist, oder das Ergebniss dieser Untersuchung mit Angabe der ermittelten Polarisation nach der Inversion; ferner bezüglich stärkezuckerfreier Abläufe die gefundene Kupfermenge und den daraus sich berechnenden Zuckergehalt, bezüglich stärkezuckerhaltiger Abläufe die gefundene Kupfermenge, den derselben entsprechenden Invertzuckergehalt und den Gesammtzuckergehalt (Polarisation + Invertzucker), schliesslich den berechneten Quotienten;
3. in den Eingangs unter c bezeichneten Fällen:
   das Ergebniss der Prüfung auf Invertzuckergehalt, soweit solche erforderlich ist, sowie falls die Anwendung der Raffinoseformel zulässig ist, das specifische Gewicht, die daraus berechneten Grade Brix, die directe Polarisation, die Polarisation nach der Inversion, den daraus mit Hilfe der Raffinoseformel berechneten Zuckergehalt und den Quotienten, andernfalls aber die vorstehend unter Ziffer 2 aufgeführten Angaben;

II. bei Feststellung des Zuckergehaltes raffinoseverdächtiger krystallisirter Zucker:

falls die directe Polarisation unter 90 ausfällt, diese allein, andernfalls ausserdem die Polarisation nach der Inversion, den daraus berechneten Zuckergehalt nach der Raffinoseformel und sodann den bestimmungsgemäss als ermittelt geltenden procentualen Zuckergehalt.

Anlage C.

Anleitung zur Ausführung der Polarisation.

Polarisationsapparate.

Zur Ausführung der Polarisation für die Zwecke der Steuerverwaltung darf nur der Ventzke-Soleil'sche Farbenapparat oder ein Halbschattensaccharimeter benutzt werden. Für beide Instrumente entspricht bei Beobachtung im 200 mm-Rohre ein Grad Drehung einem Gehalte von 0,26048 g Zucker in 100 cc Flüssigkeit bei 17,5°; eine Zuckerlösung, welche in 100 cc 26,048 g — das sogenannte Normalgewicht — Zucker enthält, bedingt sonach eine Drehung von 100°. Demgemäss zeigen, wenn man im 200 mm-Rohre die Lösung einer Substanz untersucht, welche in 100 cc 26,048 g Substanz enthält, die Grade der Scale die Procente Zucker an, welche die Substanz enthält. Wendet man nur die Hälfte des Normalgewichtes zur Untersuchung an, so müssen die abgelesenen Grade verdoppelt werden, um Procente Zucker zu enthalten. Dasselbe gilt für diejenigen Fälle, in denen die Untersuchung in einem 100 mm-Rohre erfolgt. Andererseits machen Untersuchungen des doppelten Normalgewichtes im 200 mm-Rohre, sowie solche des einfachen Normalgewichtes im 400 mm-Rohre die Halbirung der abgelesenen Grade erforderlich.

Die Untersuchungen sind möglichst bei der vorangegebenen Normaltemperatur vorzunehmen; geringe Abweichungen können vernachlässigt werden.

Bei der Polarisation ist wie folgt zu verfahren:

Abwägen und Auflösen der Probe; Auffüllen zu 100 cc.

Man stellt auf einer geeigneten Wage zunächst die Tara eines zur Aufnahme des zu untersuchenden Zuckers dienenden, zweckmässig an den beiden Langseiten umgebogenen Kupferbleches fest und wiegt darauf das Normalgewicht, 26,048 g, des zu untersuchenden Zuckers ab. Der Bequemlichkeit halber benutzt man dazu ein Gewichtsstück, welches auf das Normalgewicht justirt ist. Falls die Zuckerprobe, welche untersucht werden soll, nicht gleichmässig gemischt ist, ist es nothwendig, dieselbe vor dem Abwägen unter Zerdrücken der etwa vorhandenen Klumpen mit einem Pistill oder mit der Hand gut durchzurühren. Die Wägung muss mit einer gewissen Schnelligkeit geschehen, weil sonst, besonders in warmen Räumen, während der Ausführung derselben die Substanz Wasser abgeben kann, wodurch die Polarisation erhöht wird. Man schüttet die abgewogene Zuckermenge alsdann vom Kupferblech durch einen Messingtrichter in ein 100 cc-Kölbchen, spült anhängende Zuckertheilchen mit etwa 80 cc destillirtem Wasser von Zimmertemperatur, welches man einer Spritzflasche entnimmt, nach und bewegt die Flüssigkeit im Kolben unter leisem Schütteln und Zerdrücken grösserer Klümpchen mit einem Glasstabe so lange, bis sämmtlicher Zucker sich gelöst hat. Etwaige unlösliche Bestandtheile, wie Sand u. dgl. erkennt man daran, dass sie sich mit dem Glasstabe nicht zerdrücken lassen. Am Glasstabe haftende Zuckerlösung wird beim Entfernen desselben mit destillirtem Wasser ins Kölbchen zurückgespült. Hierauf wird das Volumen der Flüssigkeit im Kolben mittels destillirten Wassers genau bis zu der 100 cc zeigenden Marke aufgefüllt. Zu diesem Zweck hält man den Kolben in senkrechter Stellung vor sich, dass in der Höhe des Auges die Kreislinie der Marke sich als eine gerade Linie darstellt, und setzt tropfenweise destillirtes Wasser zu, bis die untere Kuppe der Flüssigkeit im Kolbenhalse in eine Linie mit dem als Marke dienenden Aetzstrich fällt. Nach dem Auffüllen ist der Kolbenhals mit Filtrirpapier zu trocknen und die Flüssigkeit durch Schütteln gut zu durchmischen.

Klärung.

Zuckerlösungen, welche nach der weiterhin zu erwähnenden Filtration nicht klar oder noch so dunkel gefärbt sein würden, dass sie im Polarisationsapparate nicht hinlänglich durchsichtig wären, müssen vor dem Auffüllen zur Marke geklärt bez. entfärbt werden.

Bei der Verwendung des Farbenapparates setzt man der Zuckerlösung als Klärmittel, je nach der Art des zu untersuchenden Zuckers und der Lichtintensität der zum Apparate gehörigen Lampe, 10 bis 20 Tropfen oder, wenn nöthig, noch mehr Bleiessig vermittels einer Heberspritzflasche oder einer kleinen Pipette zu. Gelingt die Klärung in dieser Weise nicht, so lässt man dem Bleiessigzusatz den Zusatz von ebensoviel Alaunlösung folgen oder setzt zuerst einen oder mehrere Cubikcentimeter Alaunlösung und darauf eine grössere Menge Bleiessig als zuvor hinzu, bis ein Filtrat von weisslicher oder gelbweisser Farbe erzielt wird. Werden die Lösungen bei der Anwendung der bisher angegebenen Methoden nicht klar, so wird nur mit Bleiessig geklärt und das Filtrat mit möglichst wenig (1 bis höchstens 3 g) extrahirter Blutkohle[1]) oder bei 120° getrockneter Knochenkohle versetzt. Eintretenden Falls ist das Polarisationsergebniss um den Betrag des Absorptionscoëfficienten zu erhöhen, welchen man sich beim Bezuge der Kohle angeben lassen muss.

Bei der Benutzung eines Halbschattenapparates wird in der Regel der Zusatz von 3 bis 5 cc eines dünnen Breies von Thonerdehydrat nebst wenig Bleiessig genügen. Nur wenn die Zuckerlösung sehr dunkel gefärbt ist, wendet man dieselben Klärungsmethoden an, wie bei dem Farbenapparate. Bis zur Verwendung von Blut- oder Knochenkohle wird man beim Halbschattenapparate kaum zu gehen

1) Von R. Flemming in Kalk bei Köln a. Rh. zu beziehen.

brauchen, da in diesem noch ziemlich dunkle Zuckerlösungen polarisirt werden können.

Nach der Klärung wird der innere Theil des Halses des Kölbchens mit destillirtem Wasser, welches einer Heberspritzflasche oder einer gewöhnlichen Spritzflasche entnommen wird, abgespült und die Lösung in der oben angegebenen Weise bis zur 100 cc-Marke aufgefüllt. Hierauf wird die im Halse des Kölbchens etwa noch anhaftende Flüssigkeit mit Fliesspapier abgetupft, die Oeffnung des Kölbchens durch Andrücken eines Fingers geschlossen und der Inhalt durch wiederholtes Umkehren und Schütteln des Kolbens gut durchmischt.

Bezüglich der Klärung gelten folgende allgemeine Bemerkungen für beide Apparate:

1. Die Flüssigkeit braucht um so weniger entfärbt zu sein, je grösser die Lichtintensität der Lampe ist, welche zur Beleuchtung des Polarisationsapparates dient. Man bedient sich einer Petroleum-, Gas-, Gasglühlicht- oder elektrischen Lampe, welche zu dem vorliegenden Zweck zugerichtet ist. Für Halbschattenapparate ist es nothwendig, durch Einschaltung einer Chromsäureplatte oder Chromsäurelösung, welche dem Apparat beigegeben wird, das Licht von anderen als gelben Strahlen zu befreien. Bei Verwendung von Gasglühlicht ist diese Einschaltung stets erforderlich.
2. Bei Anwendung von Bleiessig zur Klärung darf derselbe nie in allzu grossem Ueberschusse zugesetzt werden. Bei einiger Uebung lernt man sehr bald erkennen, wann mit dem Bleiessigzusatz aufgehört werden muss. Ist zuviel Bleiessig zugesetzt worden, so muss der Ueberschuss durch Zusatz von Alaun in der oben beschriebenen Weise wieder ausgefällt werden.
3. Die Wirkung des Klärmittels ist um so besser, je kräftiger die Flüssigkeit nach dem Auffüllen zur Marke durchgeschüttelt wird.

Filtration.

Man schreitet alsdann zur Filtration der Flüssigkeit, welche mittels eines in einen Glastrichter eingesetzten Papierfilters geschieht. Der Trichter wird auf einen sogenannten Filtrircylinder, welcher die Flüssigkeit aufnimmt, gesetzt und während der Operation, um Verdunstung zu verhüten, mit einer Glasplatte oder einem Uhrglase bedeckt gehalten. Trichter und Cylinder müssen ganz trocken sein; ein Feuchtigkeitsgehalt derselben würde eine nachträgliche Verdünnung der 100 cc bewirken.

Zweckmässig wird das Filter so gross hergestellt, dass man die 100 cc Flüssigkeit auf einmal aufgeben kann; auch empfiehlt es sich, falls das Papier nicht sehr dick ist, ein doppeltes Filter anzuwenden. Die ersten durchlaufenden Tropfen werden weggegossen, weil sie trübe sind und durch den Feuchtigkeitsgehalt des Filtrirpapiers beeinflusst sein können. Ist das nachfolgende Filtrat trübe, so muss es auf das Filter zurückgegossen werden, bis die Flüssigkeit klar durchläuft. Es ist dringend nothwendig, diese Vorsichtsmaassregel nicht zu verabsäumen, da nur mit ganz klaren Flüssigkeiten sich sichere polarimetrische Beobachtungen anstellen lassen.

Füllung in das 200 mm-Rohr.

Nachdem auf die beschriebene Weise eine klare Lösung erzielt worden ist, wird die Röhre, welche zur polarimetrischen Beobachtung dienen soll, mit dem dazu erforderlichen Theile der im Filtrircylinder aufgefangenen Flüssigkeit voll gefüllt.

In der Regel ist ein 200 mm-Rohr zu benutzen; bei Zuckerlösungen, welche trotz aller Klärungsversuche trübe bez. dunkel geblieben sind, ist die Benutzung eines 100 mm-Rohres vorzuziehen.

Die Beobachtungsröhren sind aus Messing oder Glas gefertigt; ihr Verschluss an beiden Enden wird durch runde Glasplatten, sogenannte Deckgläschen, bewirkt. Festgehalten werden die Deckgläschen entweder durch eine aufzusetzende Schraubenkapsel oder durch eine federnde Kapsel, welche über das Rohr geschoben und von der Feder festgehalten wird.

Die Röhren müssen auf das gründlichste gereinigt und gut getrocknet sein. Die Reinigung geschieht zweckmässig durch wiederholtes Ausspülen mit Wasser und Nachstossen eines trockenen Pfropfens aus Fitrirpapier mittels eines Holzstabes. Die Deckgläser müssen blank geputzt sein und dürfen keine fehlerhaften Stellen oder Schrammen zeigen. Beim Füllen des Rohres ist seine Erwärmung durch die Hand zu vermeiden. Man fasst deshalb das unten geschlossene Rohr am oberen Theil nur mit zwei Fingern an, giesst es so voll, dass die Flüssigkeitskuppe die obere Oeffnung überragt, wartet kurze Zeit, um etwa entstandenen Luftblasen Zeit zum Aufsteigen zu lassen, und schiebt das Deckgläschen von der Seite in wagerechter Richtung über die Oeffnung des Rohres. Das Aufschieben des Deckgläschens muss so schnell und sorgfältig ausgeführt werden, dass unter dem Deckgläschen keine Luftblase entstehen kann. Ist das Ueberschieben des Deckgläschens das erste Mal nicht befriedigend ausgefallen, so muss es wiederholt werden, nachdem man das Deckgläschen wieder geputzt und getrocknet und die Kuppe der Zuckerlösung im Rohr durch Hinzufügen einiger Tropfen der Flüssigkeit wieder hergestellt hat. Nach dem Aufschieben des Deckgläschens wird das Rohr mit der Kapsel verschlossen. Erfolgt der Verschluss mit einer Schraubenkapsel, so ist mit peinlicher Sorgfalt darauf zu achten, dass dieselbe nur so weit angezogen wird, dass das Deckgläschen eben nur in fester Lage sich befindet; ist das Deckgläschen zu fest angezogen, so kann es optisch activ werden und man erhält bei der Polarisation ein unrichtiges Ergebniss. Ist die Schraube zu stark angezogen worden, so genügt es nicht, dieselbe zu lockern, sondern man muss auch längere Zeit warten, bevor man die Polarisation vornimmt, da die Deckgläschen das angenommene Drehungsvermögen zuweilen nur langsam wieder verlieren. Um sicher zu gehen, wiederholt man alsdann die Beobachtung mehrere Male nach Verlauf von je 10 Minuten, bis das Ergebniss eine Aenderung nicht mehr erleidet.

Vorbereitung des Polarisationsapparates zur Beobachtung.

Nachdem das Rohr gefüllt ist, hält man es gegen das Licht und überzeugt sich, ob das Gesichtsfeld kreisrund erscheint, und ob insbesondere keine Theile des zur Milderung der Pressung des Deckgläschens eingelegten Gummiringes über den inneren Metallrand der Verschlusskapsel hervorragen. Zeigen sich solche Gummitheile, so ist ein neues trockenes Rohr unter Verwendung eines weiter ausgeschnittenen Gummiringes mit der Flüssigkeit zu füllen. Sodann wird der Polarisationsapparat zur Beobachtung bereit gemacht. Derselbe soll in einem Raum aufgestellt werden, welcher durch Verhängen der Fenster u. dgl. nach Möglichkeit verdunkelt ist, damit das Auge bei der Beobachtung durch seitliche Lichtstrahlen nicht gestört wird. Mit grösster Sorgfalt ist darauf zu achten, dass die zum Apparat gehörige Lampe in gutem Stande sei. Man stellt die Lampe in einer Entfernung von 15 bis 20 cm vom Apparat auf. Nach dem Anzünden wartet man mindestens eine Viertelstunde, ehe man zur Polarisation schreitet. Jede Veränderung der Beschaffenheit der Flamme, sowie der Entfernung der Lampe vom Apparat, also jedes Hoch- oder Niedrigschrauben des Dochtes bez. der Flamme, jedes Vorwärtsschieben oder Drehen der Lampe beeinflusst das Ergebniss der Beobachtung.

Durch Verschiebung des Fernrohres, welches an dem vorderen Ende des Apparates sich befindet, stellt man denselben alsdann so ein, dass der Faden, welcher das Gesichtsfeld im Apparat in zwei Theile theilt, scharf zu erkennen ist. Man drückt dabei das Auge nicht an das Augenglas des Fernrohres an, sondern hält es 1 bis 3 cm davon ab und sorgt dafür, dass der Körper während der Beobachtung in bequemer Stellung sich befinde, da jede unnatürliche Stellung desselben zu einer störenden Anstrengung des Auges führt. Wenn der Apparat richtig eingestellt ist, muss das Gesichtsfeld kreisrund und scharf begrenzt erscheinen. Man beruhige sich niemals mit einer unvollkommenen Erfüllung dieser Vorbedingung, sondern ändere die Stellung der Lampe bez. des Apparates und des Fernrohres so lange, bis man das bezeichnete Ziel erreicht hat.

Nullpunkteinstellung.

Alsdann schreitet man zur Einstellung des Nullpunktes. Für Anfänger ist es rathsam, dabei ein mit Wasser gefülltes Rohr in den Apparat zu legen, weil dadurch das Gesichtsfeld vergrössert und die Beobachtung erleichtert wird.

Bei einem Farbenapparate muss der Einstellung des Nullpunktes diejenige der sogenannten teinte de passage vorausgehen. Man dreht zu diesem Behufe die rechte seitliche Schraube so lange, bis man einen gewissen, bei einiger Uebung leicht zu findenden hellblauen bis blauvioletten Ton bei ungefährer Nullpunkteinstellung gefunden hat.

Die Scharfeinstellung des Nullpunktes erfolgt in der Weise, dass man die Schraube unterhalb des Fernrohres hin- und herspielen lässt, bis die beiden durch den Faden getrennten Hälften des Gesichtsfeldes bei dem Farbenapparate genau gleich gefärbt, bei dem Halbschattenapparate gleich beschattet erscheinen.

Das Resultat der Nullpunktablesung wird bei beiden Apparaten in gleicher Weise festgestellt. Man liest an der mit einem Nonius versehenen Scale des Apparates, welche man durch Verschiebung eines zur Beobachtung derselben dienenden Fernrohres und durch Beleuchtung mit einer Kerze scharf sichtbar machen kann, das Resultat der Einstellung ab. Auf dem festliegenden Nonius ist der Raum von 9 Theilen der Scale in 10 gleiche Theile getheilt. Der Nullpunkt des Nonius zeigt die ganzen Grade an, die Theilung des Nonius wird zur Ermittelung der zuzuzählenden Zehntel benutzt. Wenn der Nullpunkt des Apparates richtig steht, so muss die ihn bezeichnende Linie mit der des Nullpunktes des Nonius zusammenfallen. Ist dies nicht der Fall, so muss die gefundene Abweichung notirt und nachher bei der Polarisation in Anrechnung gebracht werden.

Man begnügt sich nicht mit einer Einstellung des Nullpunktes, sondern macht 5 bis 6 Einstellungen und berechnet das Mittel der dabei gefundenen Abweichungen. Geben einzelne Ablesungen eine Abweichung von mehr als $^{3}/_{10}$ Theilstrichen von dem Durchschnitte, so werden dieselben als unrichtig ganz ausser Betracht gelassen. Zwischen je zwei Beobachtungen gönnt man dem Auge 20 bis 40 Secunden Ruhe.

Hat man mehrere Analysen neben einander auszuführen, so ist es nicht nöthig, vor jeder einzelnen den Nullpunkt einzustellen, sondern es genügt, wenn dies nach Verlauf 1 Stunde von Neuem geschieht.

Polarisation der Lösung.

Nachdem die Nullpunkteinstellung stattgefunden hat, wird das Rohr mit der Zuckerlösung in den Apparat gelegt. Man wiederholt jetzt die Scharfeinstellung des Fernrohres, bis der Faden, welcher das Gesichtsfeld theilt, wieder deutlich sichtbar und ein scharfes kreisrundes Bild des Gesichtsfeldes erzielt wird. Bleibt das Gesichtsfeld auch nach geeigneter Veränderung der Einstellung getrübt, so muss die ganze Untersuchung noch einmal von vorn begonnen werden. Hat man dagegen ein klares Bild erzielt, so dreht man die unter dem Fernrohre befindliche Schraube wieder so lange, bis im Farbenapparate Farbengleichheit, im Halbschattenapparate gleiche Beschattung eingetreten ist. Hierauf liest man an der Scale denjenigen Grad, welcher zunächst dem Nullpunkt des Nonius steht, und an letzterem die Zehntelgrade ab. Wiederum führt man fünf bis sechs Beobachtungen mit Zwischenräumen von 10 bis 40 Secunden aus und nimmt als Endresultat der Polarisation den Durchschnitt der abgelesenen Grade. Stand der Nullpunkt nicht genau ein, so muss man die Abweichung desselben hinzurechnen, wenn derselbe nach links und abziehen, wenn er nach rechts verschoben war; auch ist erforderlichenfalls die Ablesung in Rücksicht auf die Anwendung von Kohle zur Klärung in der oben angegebenen Weise zu corrigiren.

Controle der Richtigkeit des Apparates.

Jedes Polarisationsinstrument muss vor seiner ersten Ingebrauchnahme und auch später von Zeit zu Zeit, besonders wenn es starken Erschütterungen ausgesetzt gewesen ist, auf seine Richtigkeit geprüft werden; indem man den Null-

punkt einstellt und die Scale mittels sogenannter Normalquarzplatten, deren Polarisation bekannt ist, prüft. Auch kann die Prüfung mittels 26,048 g chemisch reinem Zucker erfolgen, dessen Lösung genau 100 Grad polarisiren muss, wenn der Nullpunkt richtig steht.

Anlage E.

Anleitung zur Ermittelung des Zuckergehaltes der zuckerhaltigen Fabrikate.

Nach § 3 der Bestimmungen zur Ausführung des § 6 des Zuckersteuergesetzes (Anlage D der Ausführungsbestimmungen) darf für zuckerhaltige Fabrikate mit Ausnahme der stärkezuckerhaltigen Karamellen die Vergütung der Zuckersteuer nur gewährt werden, wenn sie ohne Mitverwendung von Honig durch die Controle der Fabrik und der Fabrikationsbücher gesichert wird, ist die Nichtverwendung von Stärkezucker durch die chemische Untersuchung von Proben der Fabrikate auf Stärkezuckergehalt zu controliren. Diese Untersuchung hat nach den bezüglichen Vorschriften im Abschnitt 1 der Anlage B der Ausführungsbestimmungen zu erfolgen, jedoch mit der Maassgabe, dass bei zuckerhaltigen Fabrikaten das Vorhandensein von Stärkezucker angenommen werden soll, wenn die Linksdrehung der zu untersuchenden Lösung nach der Inversion auf 100 Theile des bei der directen Polarisation ermittelten Zuckergehaltes — 28 oder weniger beträgt.

Der Zuckergehalt der stärkezuckerfreien zuckerhaltigen Fabrikate ist auf verschiedene Weise festzustellen, je nachdem dieselben weniger als 2 Proc. oder 2 Proc. oder mehr Invertzucker enthalten. In Folge dessen ist zunächst die Untersuchung der Fabrikate auf Invertzuckergehalt nach den Vorschriften des Abschnittes 1 der Anlage A der Ausführungsbestimmungen mit der Abweichung vorzunehmen, dass die mit der Fehling'schen Lösung zu kochende Zuckerlösung nicht 10 g der Substanz, sondern 10 Proc. der Polarisation zu entsprechen hat.

Von zuckerhaltigen Fabrikaten, welche weniger als 2 Proc. Invertzucker enthalten, wird der Zuckergehalt nach der Clerget'schen Methode festgestellt, wobei die Inversion genau nach den bezüglichen Vorschriften des Abschnittes 1 unter a der Anlage B der Ausführungsbestimmungen zu bewirken und aus der Summe der beiden Polarisationen (vor und nach der Inversion) der Zuckergehalt mit Hilfe der Formel:

$$Z = \frac{100\,S}{142{,}66 - {}^1/_2\,t}$$

zu berechnen ist, in welcher Z den Zuckergehalt, S die Summe der beiden Polarisationen für das Normalgewicht und t die Temperatur bedeutet, bei welcher die Polarisationen vorgenommen worden sind. Die Constante (C) 142,66 setzt die Anwendung des halben Normalgewichtes (13,024 g) Zucker bei der Beobachtung voraus und ist jedesmal entsprechend der zur Inversion angewandten Substanzmenge durch eine andere Zahl zu ersetzen. Die letztere ergibt sich aus folgender Tabelle:

Für g Zucker in 100 cc	ist C einzusetzen mit	Für g Zucker in 100 cc	ist C einzusetzen mit
1	141.85	11	142,52
2	141,91	12	142,59
3	141,98	13	142,66
4	142,05	14	142,73
5	142,12	15	142,79
6	142,18	16	142,86
7	142,25	17	142,93
8	142,32	18	143,00
9	142,39	19	143,07
10	142,46	20	143,13

Ergibt beispielsweise nach dem Auffüllen des Normalgewichtes zu 200 die directe Polarisation im 200 mm-Rohre + 30, so berechnet sich für die invertirte Lösung, welche 75 cc der ursprünglichen Lösung einschliesst, eine directe Polarisation von + 22,5. Da 100 Polarisation 26,048 g Zucker entsprechen, so kommen auf 22,5 Polarisation 5,86 g oder rund 6 g Substanz; nach der Tabelle hat sonach die Constante 142,18 zur Anwendung zu gelangen. Angenommen, es sei bei 20° eine Linksdrehung von — 7,1 beobachtet, so entspricht dies für das ganze Normalgewicht einer solchen von $\frac{-7{,}1 \cdot 100}{75} = -9{,}47$ und für das ganze Normalgewicht einer solchen von — 18,94. Da die directe Polarisation für das ganze Normalgewicht + 60 beträgt, so berechnet sich der Zuckergehalt auf $100 \cdot \frac{60 + 18{,}94}{142{,}18 - 10} = 59{,}72$ oder abgerundet 59,7 Proc. Die Abrundung erfolgt in der Art, dass geringere Bruchtheile als volle Zehntel unberücksichtigt bleiben.

Der Zuckergehalt derjenigen Fabrikate, welche 2 Proc. oder mehr Invertzucker enthalten, ist nach der im Abschnitt 1 der Anlage B der Ausführungsbestimmungen angegebenen Kupfermethode zu bestimmen. Man invertirt eine Probe der Zuckerlösung nach der dort angegebenen Vorschrift, ermittelt in ähnlicher Weise, wie für die Invertzuckerbestimmung bei stärkezuckerhaltigen Abläufen vorgeschrieben ist, die in jedem einzelnen Falle anzuwendende Substanzmenge und kocht 3 Minuten mit Fehling'scher Lösung. Die der gefundenen Kupfermenge entsprechende Rohrzuckermenge ist der folgenden Tabelle (S. 847) zu entnehmen.

Hierauf wird der Procentgehalt des Zuckers berechnet und demnächst der Gesammtzuckergehalt als Rohrzucker in Procenten der Substanz ausgedrückt. Geringere Bruchtheile als volle Zehntel-Procente bleiben unberücksichtigt.

Bezüglich der Herstellung der Substanzlösungen ist im Allgemeinen zu bemerken, dass es in der Regel nicht zulässig ist, die festen Substanzen (Chokolade u. dgl.) ebenso wie bei den Digestionsmethoden der Rübenuntersuchung mit Wasser in einem Kölbchen bis zur Marke aufzufüllen, weil der durch das Volumen der unlöslichen Bestandtheile verursachte Fehler oft zu erheblich sein würde. Es ist daher in der Regel die Lösung erst nach der Filtration und dem Auswaschen des Rückstandes zu einem bestimmten Volumen aufzufüllen.

Bezüglich der Untersuchung der vergütungsfähigen zuckerhaltigen Fabrikate ist im Einzelnen noch Folgendes hervorzuheben:

A. Chokolade.

Man feuchtet zweckmässig das Normalgewicht mit etwas Alkohol an, um die nachherige Benetzung mit Wasser zu erleichtern, übergiesst mit etwa 30 cc Wasser und erwärmt 10 bis 15 Minuten auf dem Wasserbade. Sodann wird heiss filtrirt, wobei die Flüssigkeit ohne Schaden trübe durchgehen kann, und der Rückstand mit heissem Wasser nachgewaschen. Das Filtrat wird nach der Klärung mit etwa 10 cc Bleiessig 1/4 Stunde lang stehen gelassen, darauf mit Alaun und einigen Tropfen Thonerdehydrat geklärt und schliesslich zu einem geeigneten Volumen (etwa 200 cc) aufgefüllt.

B. Conditorwaaren.

a) Karamellen (Bonbons, Boltjes) mit Ausnahme der nicht vergütungsfähigen Gummibonbons.

Bezüglich derjenigen Karamellen, welche vom Anmelder als stärkezuckerhaltig bezeichnet worden sind, ist durch Untersuchung festzustellen, dass sie mindestens 80 Grad Rechtsdrehung und 50 Proc. Zucker nach Clerget zeigen. Andernfalls sind sie als nicht vergütungsfähig zu bezeichnen.

Karamellen, welche als stärkezuckerfrei angemeldet sind, müssen zunächst auf Stärkezuckergehalt geprüft werden. Ist kein Stärkezucker vorhanden, so erfolgt die Untersuchung ähnlich wie bei den Raffinadezeltchen.

Tabelle zur Berechnung des dem vorhandenen Invertzucker entsprechenden Rohrzuckergehaltes aus der gefundenen Kupfermenge bei 3 Minuten Kochdauer.

Kupfer mg	Rohrzucker Proc.	Kupfer mg	Rohrzucker Proc.	Kupfer mg	Rohrzucker Proc.	Kupfer mg	Rohrzucker Proc.
79	40,0	125	62,8	171	86,3	216	109,9
80	40,5	126	63,3	172	86,8	217	110,5
81	41,0	127	63,8	173	87,3	218	111,1
82	41,5	128	64,3	174	87,8	219	111,6
83	42,0	129	64,8	175	88,3	220	112,2
84	42,5	130	65,3	176	88,9	221	112,7
85	42,9	131	65,8	177	89,4	222	113,2
86	43,4	132	66,3	178	89,9	223	113,7
87	43,9	133	66,8	179	90,4	224	114,3
88	44,4	134	67,3	180	91,0	225	114,8
89	44,9	135	67,8	181	91,5	226	115,4
90	45,4	136	68,3	182	92,0	227	115,9
91	45,9	137	68,8	183	92,5	228	116,4
92	46,4	138	69,4	184	93,1	229	117,0
93	46,8	139	69,9	185	93,6	230	117,5
94	47,3	140	70,4	186	94,1	231	118,1
95	47,8	141	70,9	187	94,6	232	118,6
96	48,3	142	71,4	188	95,1	233	119,2
97	48,8	143	71,9	189	95,7	234	119,7
98	49,3	144	72,4	190	96,2	235	120,3
99	49,8	145	72,9	191	96,7	236	120,8
100	50,3	146	73,4	192	97,2	237	121,3
101	50,8	147	73,9	193	97,7	238	121,8
102	51,3	148	74,5	194	98,3	239	122,4
103	51,8	149	75,0	195	98,8	240	122,9
104	52,3	150	75,5	196	99,3	241	123,5
105	52,8	151	76,0	197	99,8	242	124,0
106	53,3	152	76,5	198	100,4	243	124,6
107	53,8	153	77,0	199	100,9	244	125,1
108	54,3	154	77,5	200	101,4	245	125,7
109	54,8	155	78,0	201	101,9	246	126,2
110	55,3	156	78,5	202	102,5	247	126,8
111	55,8	157	79,0	203	103,1	248	127,3
112	56,3	158	79,6	204	103,6	249	127,9
113	56,8	159	80,1	205	104,1	250	128,4
114	57,3	160	80,6	206	104,6	251	128,9
115	57,8	161	81,1	207	105,2	252	129,4
116	58,3	162	81,6	208	105,7	253	130,0
117	58,8	163	82,1	209	106,2	254	130,6
118	59,3	164	82,6	210	106,7	255	131,1
119	59,8	165	83,2	211	107,3	256	131,7
120	60,2	166	83,7	212	107,8	257	132,2
121	60,7	167	84,2	213	108,4	258	132,8
122	61,2	168	84,7	214	108,9	259	133,3
123	61,7	169	85,2	215	109,4	260	133,9
124	62,2	170	85,7				

b) Dragées (überzuckerte Samen und Kerne unter Zusatz von Mehl).

Dragées werden ähnlich wie Chokolade ausgezogen. Dieselben enthalten fast stets Invertzucker.

c) Raffinadezeltchen (Zucker mit Zusatz von ätherischen Oelen oder Farbstoffen).

Der feste Rückstand kann vernachlässigt werden. Man füllt daher das Normalgewicht der Probe direct im 100-Kolben zur Marke auf und nimmt die Filtration erst nachträglich vor.

d) Schaumwaaren (Gemenge von Zucker mit einem Bindemittel, wie Eiweiss, nebst einer Geschmacks- oder Heilmittelzuthat).

Die meist nur in geringen Mengen vorhandenen Bindemittel (Eiweiss, Gelatine, arabisches Gummi, Traganthgummi oder Leim) sind mittels Bleiessig oder Thonerde zu entfernen.

Die zu den Schaumwaaren gehörigen Santoninzeltchen enthalten linksdrehendes santoninsaures Natron. Es ist deshalb Zusatz von Bleiessig erforderlich, durch welchen die Santoninsäure ausgefällt wird.

e) Dessertbonbons (Fondants u. dgl. aus Zucker und Einlagen von Marmelade, Früchten u. dgl.).

Die Probe wird mit Wasser gelöst. Bleibt wenig Rückstand, so kann ohne Weiteres zur Marke aufgefüllt werden; andernfalls muss zuvor Filtration erfolgen.

f) Marzipanmasse und Marzipanfabrikat (Zucker mit gequetschten Mandeln).

Das Material wird zweckmässig mit kaltem Wasser in einer Porzellanschale zerrieben und vor der Filtration mit viel Thonerdebrei geklärt. Marzipan ist in der Regel frei von Invertzucker.

g) Cakes und ähnliche Backwaaren.

Man extrahirt den Zucker mit 85- bis 90gradigem Alkohol, filtrirt durch Asbestfilter und untersucht das Filtrat, nachdem der Alkohol verjagt worden ist.

h) Verzuckerte Süd- und einheimische Früchte, glasirt oder candirt; in Zuckerauflösungen eingemachte Früchte (Marmelade, Pasten, Compots, Gelées).

Soweit das Material fest ist, muss besondere Sorgfalt auf die Herstellung einer Durchschnittsprobe von homogener Beschaffenheit, z. B. durch Erwärmen und Verrühren, gelegt werden. Den Zucker extrahirt man, wie vorstehend bei g angegeben. Es wird in der Regel Invertzucker vorhanden sein.

C. Zuckerhaltige alkoholische Flüssigkeiten.

Bei der directen Polarisation wirkt der Alkoholgehalt nicht störend; vor der Inversionspolarisation muss der Alkohol jedoch verjagt werden.

D. Flüssiger Raffinadezucker.

Der flüssige Raffinadezucker enthält in der Regel Invertzucker. Die Untersuchung kann sich darauf beschränken, dass mindestens ein Zuckergehalt von insgesammt 75 Proc. vorhanden ist.

Schlussbestimmung.

Für jede Untersuchung ist der Amtsstelle, welche die Probe eingesendet hat, eine schriftliche Befundsbescheinigung zu übermitteln, welche ausser der genauen Bezeichnung der Probe Angaben über die Art und das Ergebniss der stattgehabten Ermittelungen und den aus denselben berechneten procentualen Zuckergehalt zu enthalten hat.

Statistik.

Zucker-Gewinnung und -Besteuerung im deutschen Zollgebiet während des Betriebsjahres (1. August bis 31. Juli) 1895/96.

Nach den Bestimmungen des Bundesraths-Beschlusses vom 7. April 1892 werden in den nachstehenden Tabellen für das Betriebsjahr 1895/96 die Ergebnisse der Zucker-Gewinnung und -Besteuerung im deutschen Zollgebiet veröffentlicht.

In der ersten Tabelle sind die Betriebs-Ergebnisse der Zuckerfabriken, welche in Rübenzuckerfabriken, Zuckerraffinerien und Melasse-Entzuckerungsanstalten unterschieden sind, zusammengestellt. Die Zahlen dieser Tabelle weichen von den Ergebnissen der Betriebs-Uebersichten, die in den „Monatlichen Nachweisen über den auswärtigen Handel des Deutschen Zollgebiets nebst Angaben der Grosshandelspreise sowie über die Gewinnung von Zucker" veröffentlicht sind, vielfach ab, da die monatlichen Angaben zum Theil auf Schätzungen beruhen, zum Theil ungenau sind und erst nach Schluss des Betriebsjahres berichtigt werden.

Die zweite Tabelle bezieht sich ausschliesslich auf die Zuckerfabriken mit Rübenverarbeitung, also die in der ersten Tabelle unter a aufgeführten Betriebe. Sie enthält einige Angaben über die maschinelle Einrichtung und die Arbeitszeit der Fabriken, sodann weist sie die verarbeiteten Rüben und die Flächen nach, worauf diese geerntet worden sind, ferner die für die Kaufrüben bezahlten Durchschnittspreise. Die gesammte Erzeugung der Fabriken an Rohzucker ist aus der Tabelle I berechnet, indem die hier (unter I.) nachgewiesenen, als Einwurf u. s. w. verwendeten Zucker von den (unter II. nachgewiesenen) erzeugten Zuckermengen in Abzug gebracht und hierauf die raffinirten und Consumzucker im Verhältniss von 9:10 auf Rohzucker umgerechnet worden sind.

In der dritten Tabelle sind die in den freien Verkehr getretenen Zuckermengen nachgewiesen, und zwar sowohl die aus dem Auslande eingegangenen und verzollten, als auch die inländischen gegen Steuerentrichtung oder steuerfrei abgelassenen Mengen. Die beiden Schlussspalten enthalten die erhobenen Abgabenbeträge.

Die vierte Tabelle gibt für die in Tabelle 3 aufgeführten ausländischen Zucker die Herkunftsländer an.

In der fünften Tabelle sind die Bestände an Zucker verzeichnet, die in den Zuckerfabriken und amtlichen Niederlagen am Schlusse des Betriebsjahres 1895/96 vorhanden waren.

Tabelle 6 enthält den Nachweis über die Ausfuhr von Zucker nach den hauptsächlichen Bestimmungsländern, und endlich

Tabelle 7 die Durchschnittspreise von Zucker und Melasse in den einzelnen Monaten des Betriebsjahres 1895/96, zusammengestellt nach den vom Statistischen Amte monatlich veröffentlichten Verzeichnissen der Grosshandelspreise. An diese Tabellen reihen sich unter 8 a bis c drei Uebersichten, worin die Hauptergebnisse der Zuckerstatistik für eine längere Reihe von Jahren zusammengestellt sind.

Durch das Zuckersteuergesetz vom 27. Mai 1896 ist der Betrag der Zuckersteuer von 18 auf 20 Mk., und der Eingangszoll für festen und flüssigen Zucker von 36 auf 40 Mk. (je für 100 k) erhöht worden. Ferner sind durch dieses Gesetz die Ausfuhrzuschüsse erhöht worden, und zwar für Zucker der Klasse a von 1,25 Mk. auf 2,50 Mk., der Klasse b von 2 Mk. auf 3,55 Mk. und der Klasse c von 1,65 Mk. auf 3 Mk. für 100 k. Dagegen ist für allen Zucker (abgesehen von Rübensäften und Abläufen), der innerhalb eines Betriebsjahres in einer Zuckerfabrik zur steuerlichen Abfertigung gelangt, ein Zuschlag zur Zuckersteuer (Betriebssteuer) eingeführt worden, derselbe beträgt für 100 k Rohzucker bis zu einer Menge von 4 Mill. k einschliesslich 0,10 Mk., von über 4 bis 5 Mill. k einschliesslich 0,125 Mk. u. s. f., von 1 Mill. zu 1 Mill. k um je 0,025 Mk. steigend. Für jede Zuckerfabrik (mit Ausnahme der Raffinerien, die keine fremde Melasse verarbeiten) wird alljährlich eine Zuckermenge (Contingent) festgesetzt, bei deren Ueberschreitung der Steuerzuschlag um einen Betrag erhöht wird, der dem Ausfuhrzuschusse für Rohzucker (Klasse a) gleichkommt, und derselbe Zuschlag soll für die gesammte Zuckererzeugung erhoben werden, so lange einer Fabrik ein Contingent nicht zugetheilt ist.

Die Erhöhung der Zuckersteuer und des Zuckerzolles sind am Tage der Verkündigung des neuen Zuckersteuergesetzes in Kraft getreten, die Erhöhung der Ausfuhrzuschüsse und die Erhebung der Betriebssteuer am 1. August 1896. Für Zuckermengen, die an diesem Tage in Raffinerien (abgesehen von den der Con-

Betriebsergebnisse

Zucker-Fabriken im Sinne des Gesetzes vom 31. Mai 1891 sind alle zur Herstellung krystallisirten Rüben- weiter bearbeiten.

Verwaltungs-Bezirke	Zahl der im Betrieb gewesenen Fabriken	Es sind verarbeitet worden: Rohe Rüben	Roh-zucker	Raffinirte Zucker	Zucker-Abläufe: im Ganzen	Hiervon wurden entzuckert mittels der Osmose	der Elution und Fällung	der Ausscheidung	der Strontian-Verfahren
		100 k							
a) Rüben-									
Preussen	307	92812761	856968	9542	627363	131421	218357	277585	—
Bayern	2	402552	—	—	—	—	—	—	—
Sachsen	4	1346090	16838	124	—	—	—	—	—
Württemberg	4	836258	115709	32709	—	—	—	—	—
Baden und Elsass-Lothringen	1) 2	428580	95758	9832	99535	—	—	—	99535
Hessen	4	957177	12458	510	8095	—	—	8095	—
Mecklenburg	10	5162833	67	—	—	—	—	—	—
Thüringen	5	1163904	—	—	—	—	—	—	—
Braunschweig	32	8874068	24876	206	92226	92226	—	—	—
Anhalt	27	5243946	31794	—	—	—	—	—	—
Zusammen 1895/96	397	116728164	1154463	52933	827219	223647	218357	285680	99535
Dagegen 1894/95	405	145210295	1019362	60744	812587	144389	255558	311760	106[illegible]
b) Zucker-									
Preussen	34	—	7116486	127363	160822	—	—	—	160822
Bayern	3	—	668992	—	—	—	—	—	—
Sachsen	2	—	3443	23414	—	—	—	—	—
Braunschweig	6	—	529532	1697	—	—	—	—	—
Hamburg	7	—	8053	529	—	—	—	—	—
And. Bundesstaat. (Bad., Thüringen, Anhalt)	3	—	519685	—	—	—	—	—	—
Zusammen 1895/96	55	—	8846191	153003	160822	—	—	—	160822
Dagegen 1894/95	57	—	8284039	126021	131899	—	—	—	131899
c) Melasse-Ent-									
Preussen	3	—	14705	—	673884	—	—	—	673884
Andere Bundesstaaten	3	—	25325	74827	1016964	—	—	—	1016964
Zusammen 1895/96	6	—	40030	74827	1690848	—	—	—	1690848
Dagegen 1894/95	6	—	42674	76722	1443869	—	—	—	1443869
Zucker-Fabriken									
Im deutschen Zollgebiet	458	116728164	10040684	280763	2678889	223647	218357	285680	1951[illegible]
Dagegen im Vorjahr	467	145210295	9346075	263487	2388355	144389	255558	311760	1676[illegible]

1) Die badische Fabrik ist mit einer Zucker-Raffinerie und einer Melasse-Entzuckerungsanstalt verbunden. dagegen die Raffinerie unter b) und die Melasse-Entzuckerungsanstalt unter c) aufgeführt worden. Eine derartige enthalten sind. — 2) Darunter Zuckerwaaren 2176 hk.

der Zuckerfabriken.

zuckers bestimmten Anstalten mit Ausnahme solcher, welche lediglich versteuerte Producte aus Rüben (§ 7 d. Ges.)

Rohzucker aller Producte	Krystallzucker	granulirte Zucker	Candis	Brotzucker	Platten-, Stangen- und Würfelzucker	Stücken- und Krümelzucker (crushed und pilé)	gemahlene Raffinaden und Melis	Farine	Flüssige Raffinade einschl. des Invertzuckersyrups	Zusammen (einschliessl. Zuckerwaaren)	Speisesyrup	andere Abläufe
Es sind gewonnen worden												
	Raffinirte und Consum-Zucker										Zucker-Abläufe:	
netto.												
ucker-Fabriken.												
1527845	203624	338700	—	91363	197274	24653	370034	93302	—	1318950	—	2556964
52866	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	15638
169959	200	—	—	—	—	1639	34728	—	—	36567	—	33106
99495	7736	—	—	99033	13250	5	10963	14815	1	145803	—	41244
18819	34782	—	—	82505	48364	—	23296	2534	—	191481	—	40457
119841	18013	—	—	—	—	—	—	—	—	18013	—	19128
662126	62	—	—	—	—	—	—	—	—	62	—	112842
166532	262	—	—	—	—	—	—	—	—	262	—	41313
1068504	66051	—	—	—	—	—	—	—	—	66051	—	270661
610309	47	57381	—	33322	—	4588	10400	53	—	105791	—	152275
4496286	330770	396081	—	306223	258888	30885	449421	110704	1	1882980	—	3284628
3761221	295643	369554	—	282930	219869	34262	448370	143688	2) —	2)1794316	352	3470902
affinerien.												
89923	242440	3075111	118702	737415	839854	96137	1248042	269760	3739	6631200	5751	641755
816	51538	—	5147	204898	226330	21510	107863	11780	—	629056	—	64323
—	37	—	12745	1607	517	1353	1011	1320	5345	26211	4005	56
2553	92142	111150	880	131799	42992	4923	100130	8778	—	492992	—	48170
—	—	—	6671	—	—	—	—	137	—	6808	1813	—
5066	493	230728	—	92117	85919	1507	71441	5884	—	487589	—	50115
98358	386650	3416989	144145	1168034	1195612	125430	1528477	297159	9084	2)8273856	11569	804419
75016	334553	2944875	138541	1280747	1062400	118187	1883472	241971	8170	7515087	13483	697329
ckerungs-Anstalten.												
70730	—	—	—	—	9	268	187414	2587	—	190278	20243	43731
8995	2297	—	—	—	12146	6321	454519	21560	—	496848	—	88318
79725	2297	—	—	—	12155	6584	641933	24147	—	687116	20243	132049
83870	2782	—	—	—	14800	5851	550788	15046	—	589267	19062	105059
erhaupt.												
74869	719724	3813070	144145	1474257	1466655	162899	2619831	482010	9085	2)10843952	31812	4221096
20107	632978	3314429	138541	1563677	1297069	158300	2382630	400705	2) 8170	2)9898620	32897	4273290

früheren Jahren sind diese 3 Betriebe getrennt, d. h. unter a) nur die Rohzucker-Gewinnung dieser Fabrik, nnung ist nicht mehr durchführbar, weshalb jetzt unter a) die Betriebs-Ergebnisse dieser Fabrik im Ganzen

Verarbeitung von Rüben zur Zuckergewinnung.

Verwaltungsbezirke	Zahl der Betriebe	Dampfmaschinen		Zahl der 12stündigen Arbeitsschichten	An Rüben wurden verarbeitet	An Rohzucker wurden gewonnen		Zur Darstellung von 100 k Rohzucker waren Rüben erforderlich
		Zahl	Pferdekräften			im Ganzen	Durchschnittlich aus 100 k Rüben	
					t	t	k	100 k
Ostpreussen . . .	3	38	743	368	70 197	9 281	13,22	7,56
Westpreussen . .	19	235	4 459	2 989	730 898	93 812	12,84	7,79
Brandenburg . . .	14	195	4 185	1 883	375 666	48 637	12,95	7,72
Pommern	10	151	3 133	1 669	433 040	55 748	12,87	7,77
Posen	19	316	9 109	3 261	1 140 875	158 540	13,90	7,20
Schlesien	57	725	13 730	8 484	1 446 387	193 610	13,39	7,47
Sachsen	119	1584	23 958	18 112	3 062 955	402 894	13,15	7,60
Schleswig-Holstein .	3	32	674	319	39 757	4 787	12,04	8,30
Hannover	44	579	10 253	9 196	1 264 057	157 280	12,44	8,04
Westfalen	5	77	1 802	734	152 566	18 050	11,83	8,45
Hessen-Nassau . .	3	33	595	386	88 859	12 007	13,51	7,40
Rheinland	11	173	3 681	1 702	426 019	57 932	13,60	7,35
Königreich Preussen	307	4138	76 322	46 103	9 231 276	1 212 578	13,14	7,61
Bayern	2	22	528	176	40 255	5 287	13,13	7,61
Sachsen	4	60	1 372	590	134 609	19 361	14,38	6,95
Württemberg . . .	4	55	961	536	83 625	10 944	13,09	7,64
Baden und Elsass-Lothringen . . .	2	17	553	229	42 858	12 490	—	—
Hessen	4	50	1 776	493	95 718	12 683	13,25	7,55
Mecklenburg . . .	10	141	3 694	1 781	516 283	66 213	12,82	7,80
Thüringen [1]) . . .	5	77	1 191	666	116 390	16 681	14,33	6,98
Braunschweig . .	32	397	6 209	4 949	887 407	111 679	12,58	7,95
Anhalt	27	363	5 371	3 894	524 395	69 606	13,27	7,53
Ueberhaupt im deutschen Zollgebiet .	397	5320	97 977	59 417	11 672 816	1 537 522	[2]) 13,11	[2]) 7,63
Dagegen im Vorjahr	405	5324	94 952	80 185	14 521 030	[3])1 766 805	[3]) 12,15	[3]) 8,23
Mithin 1895/96 mehr . .	—	—	3 025	—	—	—	0,96	—
Mithin 1895/96 weniger .	8	4	—	20 768	2 848 214	229 283	—	0,60

1) Einschliesslich der unter eigener Verwaltung stehenden Grossh. sächsischen Aemter Allstedt und Oldisleben. — 2) Bei dieser Berechnung ist Baden ausser Betracht geblieben (vgl. Anm. 1 zu voriger Tabelle). — 3) Berichtigte Angabe.

Grosshandelspreise von Zucker und Melasse im Betriebsjahre 1895/96.

Nach den Ermittelungen der Handels-Corporationen.

(Preise für Rohzucker ohne, für Raffinade mit Verbrauchsabgabe.)

Handels-Plätze und Sorten	Aug. 1895 Mark	Oct. 1895 Mark	Dec. 1895 Mark	Febr. 1896 Mark	April 1896 Mark	Juni 1896 Mark	Im Durchschnitt 1895/96 Mark	Im Durchschnitt 1894/95 Mark
Rohzucker — 100 k.								
Braunschweig; Korn-, 92 Proc. Rendement	21,80	22,95	22,53	26,05	27,00	—	24,10	20,85
Halle a/S.; 92 Proc. Rendement	20,55	22,93	22,38	25,92	26,83	—	23,62	20,84
Köln; heller Korn-, 92 Proc. Rendement	22,87	24,46	24,10	27,63	28,60	24,71	25,29	22,70
Magdeburg; I. Product, Korn, 92 Proc. Rendement	21,45	22,90	22,38	26,02	26,94	23,59	23,79	20,90
Stettin; 92 Proc. Rendement	21,50	23,50	23,00	27,00	28,00	23,00	24,13	21,88
Ohne Sack, netto Tara, 3 Monat Ziel.								
Raffinade — 100 k.								
Braunschweig; ff. Melis (Brot)	46,50	47,63	46,93	49,88	50,75	52,00	48,95	46,28
Halle a/S.; fein Brot	45,95	47,53	47,00	49,94	50,88	—	48,50	45,11
Köln; mit kleinen Etiquettes	48,62	50,15	48,75	51,63	52,55	54,00	50,81	48,50
Magdeburg; Ia. (Brot)	45,70	46,88	46,50	49,63	50,50	51,42	48,35	45,45
Stettin; Ia. Brot	46,25	48,50	48,00	51,00	52,00	51,00	49,31	47,48
Ohne Fass, Papier für Zucker, Braunschweig, Halle, Stettin 3 Monat; Köln und Magdeburg 2 Monat Ziel.								
Melasse — 100 k.								
Braunschweig; unosmosirte, 43° Bé., ohne Tonne	—	—	2,05	—	2,75	—	.	2,16
Halle a/S.; unosmosirte, ohne Tonne	1,60	—	—	—	—	—	.	2,14
Magdeburg; zu Brennzwecken, ohne Tonne	1,59	1,55	1,78	2,08	2,38	2,30	1,95	2,07

Die Hauptergebnisse der 11 Betriebsjahr

Betriebs-jahr	Fabriken in Betrieb	Rübenverarbeitung hk	Zuckerproduction in Rohzuckerwerth hk	Ausbeute Proc.	Einfuhr: Zucker in Rohzuckerwerth hk	Einfuhr: Melasse und Syrup hk
1885/86	399	70 703 168	8 081 049 *300 000 8 381 049	11,43	39 869	28 942
1886/87	401	83 066 712	9 856 278 *326 538 10 182 816	11,87	31 918	27 167
1887/88	391	69 639 606	9 106 984 *481 651 9 588 635	13,08	58 343	26 842
1888/89	396	78 961 830	9 445 046 *463 863 9 908 909	11,96	41 362	21 241
1889/90	401	98 226 352	12 136 892 *476 642 12 613 534	12,36	39 240	25 480
1890/91	406	106 233 194	12 844 853 *517 361 13 362 214	12,09	67 614	21 302
1891/92	403	94 880 022	11 443 676 *536 581 11 980 257	12,06	81 079	52 459
1892/93	401	98 119 397	11 718 430 *589 917 12 308 347	11,94	20 541	4 755
1893/94	405	106 443 515	13 166 646 *493 367 13 660 013	12,34	10 979	1 204
1894/95	405	145 210 295	17 668 051 *611 684 18 279 735	12,15	12 810	2 682
1895/96	397	116 728 164	15 375 220 *995 353 16 370 573	13,11	12 810	2 553

1) Die mit * bezeichneten Zahlen geben die Production der Raffinerien und zeichnen sie schätzungsweise die Production der Raffinerien und Melasse-Entzucke-

1885/86 bis 1895/96 [1]).

Ausfuhr				Verbrauch		Netto-Ertrag	
Rohzucker und Zucker ohne Ausfuhrvergütung hk	Raffinaden hk	Rohzucker und Raffinaden, zuzüglich des ohne Vergütung oder Zuschusses ausgeführten Zuckers, in Rohzuckerwerth hk	Melasse und Syrup hk	in Rohzuckerwerth hk	für den Kopf der Bevölkerung k	an Steuer und Zoll 1000 Mk.	Betriebsjahr
4 040 715	865 885	5 003 174	551 206	3 133 579	6,8	24 492	1885/86
4 896 801	1 542 617	6 611 234	245 508	4 016 395	7,72	33 624	1886/87
3 447 108	1 529 566	5 147 172	575 463	4 424 035	9,54	14 677	1887/88
4 124 242	1 798 024	6 122 499	245 699	3 481 206	7,19	30 095	1888/89
4 938 309	2 252 283	7 441 459	170 449	4 984 395	10,12	80 559	1889/90
4 882 404	2 357 589	7 502 265	421 632	5 239 523	10,54	75 760	1890/91
4 366 717	2 305 973	6 929 113	638 734	5 323 012	10,58	72 042	1891/92
4 247 447	2 706 073	7 261 581	1 006 593	5 574 882	10,98	52 215	1892/93
4 366 745	2 613 437	7 283 224	512 844	5 745 064	11,20	82 231	1893/94
6 096 626	3 917 165	10 460 432	435 158	6 150 987	11,87	85 714	1894/95
5 044 447	4 074 472	9 581 284	400 113	7 443 666	14,16	103 701	1895/96

Melasse-Entzuckerungsanstalten abzüglich des Einwurfs an. Nur für 1886/87 berungsanstalten von Melassezucker. (D. Zucker. 1896, 2369.)

Vergleich mit den Ergebnissen früherer Betriebsjahre. (Vgl. J. 1895, 845.)

(Die Betriebsjahre 1879/80 umfassen je die Zeit vom 1. September bis 31. August, das Betriebsjahr 1880/81 die Zeit vom 1. September bis 31. Juli, die folgenden Betriebsjahre die Zeit vom 1. August bis 31. Juli.)

a. Zahl, Einrichtung und Arbeitszeit der Rübenzuckerfabriken des Deutschen Zollgebiets, Gewinnung und Verarbeitung der Rüben.

Betriebs-jahre	Zahl der im Betrieb gewesenen Fabriken	In denselben wurden Dampfmaschinen betrieben:		Von den Fabriken gewannen den Saft mittels			An Rüben wurden verarbeitet	In einer 12stündigen Arbeitsschicht wurden Rüben verarbeitet	Aus den verarbeiteten Rüben wurde gewonnen	Aus 100 k Rüben wurde gewonnen	Zur Darstellung von 1 hk Rohzucker waren an Rüben erforderlich
		Zahl	mit zusammen Pferdestärken	Diffusion	Press-verfahrens	anderer Verfahren			Rohzucker aller Producte	Rohzucker aller Producte	
							hk	hk	hk	k	hk
1876/77	328	2370	24 923	197	98	33	35 500 366	503	2 894 227	8,15	12,27
1886/87	401	4276	58 770	397	3	1	83 066 712	1144	9 856 278	11,87	8,43
1887/88	391	4292	58 325	387	3	1	69 639 606	1163	9 106 984	13,08	7,65
1888/89	396	4363	60 313	393	3	—	78 961 830	1183	9 445 046	11,96	8,36
1889/90	401	4509	68 753	398	3	—	98 226 352	1285	12 136 892	12,36	8,09
1890/91	406	4716	68 691	403	3	—	106 233 194	1342	12 844 853	12,09	8,27
1891/92	403	4879	73 211	400	3	—	94 880 022	1450	11 443 676	12,06	8,29
1892/93	401	5122	81 596	401	—	—	98 119 397	1574	[1] 11 718 430	[1] 11,94	[1] 8,37
1893/94	405	5256	87 421	405	—	—	106 448 515	1682	[2] 13 166 646	[2] 12,34	[2] 8,10
1894/95	405	5324	94 952	405	—	—	145 210 295	1811	[2] 17 668 051	[2] 12,15	[2] 8,23
1895/96	397	5820	97 977	397	—	—	116 728 164	1965	11 375 320	13,11	7,63

1) Bis 1891/92 einschliessl. bezieht sich dieses Ernteverhältniss nur auf die von den Fabriken selbst gezogenen Rüben. — 2) Berichtigte Angaben.

tingentirung unterworfenen Melasse-Entzuckerungsanstalten) sich noch vorfanden, musste der Unterschied zwischen dem bisherigen und dem jetzigen Zuschusse entrichtet werden, und auch für die schwimmenden Producte, deren Rohzuckerwerth abgeschätzt wurde.

Durch letztere Bestimmung sind die Raffinerien veranlasst worden, so weit irgend thunlich noch vor dem 1. August ihre schwimmenden Producte aufzuarbeiten und ihre sämmtlichen Vorräthe gegen Versteuerung in den freien Verkehr zu setzen. Hieraus erklärt es sich, dass im Betriebsjahre 1895/96 sehr erheblich grössere Zuckermengen in den freien Verkehr gesetzt worden sind, als in den Vorjahren. Zum Theil ist auf diesen Umstand auch zurückzuführen, dass die Zuckerausbeute aus den Rüben im Jahre 1895/96 sich sehr hoch berechnet, da in gewöhnlichen Zeiten ein grosser Theil der schwimmenden Producte nicht mehr in dem Betriebsjahre verarbeitet worden sind, sondern erst im folgenden zur Arbeit gelangen.

Nachstehende Bemerkungen über die Rübenzuckerindustrie im Betriebsjahre 1895/96 sind den Angaben der Directivbehörden entnommen.

Die Zahl der im Betriebe gewesenen Rübenzuckerfabriken war um 8 geringer als im Vorjahre. Zwar sind in der Provinz Posen 2 Fabriken und im Grossherzogthum Hessen 1 neu in Betrieb gesetzt worden, dagegen haben in der Provinz Sachsen und den Schwarzenburgischen Unterherrschaften zusammen 8 Fabriken, in Anhalt 1 ihren Betrieb dauernd eingestellt, und hat in der Provinz Hessen-Nassau und in Mecklenburg je 1 Fabrik zeitlich geruht.

Weniger wegen der geringeren Anzahl der Fabrikbetriebe als hauptsächlich wegen verminderten Anbaues von Zuckerrüben ist die Rübenverarbeitung gegen 1894/95 wieder sehr erheblich zurückgegangen. Da während dieses Betriebsjahres die Zuckerpreise sehr tief gesunken waren, und in Folge dessen die Fabriken schlechte Geschäfte gemacht hatten, so boten sie beim Abschluss der neuen Rübenlieferungsverträge, der in der Regel noch in den Wintermonaten vorgenommen wird, für Kauf- und Ueberrüben fast überall wesentlich niedrigere Preise als seither, wodurch die Landwirthe zur Einschränkung des Rübenbaues bewogen wurden. Auch aus dem Grunde standen den Fabriken geringere Rübenmengen zur Verfügung, weil im Jahre 1895 die Rübenernte keinen so grossen Ertrag geliefert hatte als 1894.

Der technische Betrieb der Rübenzuckerfabriken hat sich im Allgemeinen nicht wesentlich verändert, doch sind, trotzdem die schlechten Geschäftsergebnisse des Betriebsjahres 1894/95 auf thunlichste Sparsamkeit hindrängten, auch im abgelaufenen Jahre die Betriebseinrichtungen in nicht wenigen Fabriken verbessert worden. Namentlich hat die Einführung der sogenannten Sudmaischen weitere Fortschritte gemacht, durch welche die Schützenbach'schen Kasten mehr und mehr ausser Gebrauch kommen. Das Bestreben, eine möglichst hohe Ausbeute an I. Product zu erzielen, hat mehrfach zu Versuchen Veranlassung gegeben, die Abläufe in den Betrieb zurückzuführen und sie entweder der Füllmasse im Vacuum oder dem Dünnsafte in den Saturations- oder Scheidepfannen zuzusetzen. Zur Reinigung der Säfte ist an Stelle von Knochenkohle und Kies zum Theil Holzmehl und Kieselguhr oder Schwefligsäure und mechanische Filtration eingeführt worden.

In den Rübenzuckerfabriken geht die Entzuckerung der Melasse mittels der Elution und Ausscheidung mehr und mehr zurück, und auch das Osmoseverfahren ist im Rückgange begriffen, obgleich es im abgelaufenen Betriebsjahre wegen billiger Melassepreise zeitweise wieder etwas stärker ausgeübt wurde. Dagegen haben die selbständigen Melasse-Entzuckerungsanstalten, die auf grossartigen Betrieb eingerichtet sind und mittels des Strontianitverfahrens vorwiegend Consumzucker herstellen, ihren Betrieb beträchtlich erweitert, hauptsächlich wegen der billigen Melassepreise, denen zeitweise recht günstige Zuckerpreise gegenüberstanden, theilweise auch wegen der Veränderungen, die das neue Zuckersteuergesetz herbeigeführt hat. Diese Anstalten sind zum Theil durch eine Vereinigung von Rübenzuckerfabriken gegründet worden, um einen sicheren Absatz für die Melasse zu erhalten.

Für das Rendement, d. h. die aus dem Rohzucker zu erzielende Ausbeute an Raffinade, bestehen immer noch zwei Berechnungsweisen, die alte, wobei von dem durch die Polarisation festgestellten Zuckergehalt die fünffache Menge der Asche abgezogen wird, und daneben die neue, bei welcher an Stelle der Asche von der Polarisation der gesammte Nichtzucker (die organischen und unorganischen Verunreinigungen des Rohzuckers) in $2^1/_2$fachem Betrage in Abzug gebracht wird. Das Rendement des zur Ausfuhr bestimmten Rohzuckers wird ausschliesslich nach der alten Berechnungsweise festgestellt; und auch die Raffinerien, auf deren Drängen die neue Berechnung eingeführt wurde, sollen mehr und mehr zu der alten zurückkehren, weil diese meist vortheilhafter für sie sein soll.

Das Rendement des hergestellten I. Productes betrug 88 bis 96 Proc., der Nachproducte 72 bis 88 Proc. Die Erstproducte werden in der Regel auf der Grundlage von 88 Proc. und 92 Proc., die Nachproducte auf der Grundlage von 75 Proc. Rendement gehandelt, derart, dass die über die betreffende Grundlage hinausgehenden Procente besonders berechnet und bezahlt werden.

Der Verbrauch der Melasse als Viehfutter hat sich trotz ihres geringen Preises nicht wie erwartet, vermehrt, weil die Ansichten über ihren Futterwerth immer noch getheilt sind. Doch hat diese Verwendung gegen früher immerhin nicht unerheblich zugenommen, und zwar meist in Gemischen von fester Form, entweder mit Palmkernkuchen, Kokosnuss- oder Rapskuchenmehl, Weizenkleie u. s. w. oder auch mit Torfmehl vermischt, zum Theil auch als Zusatz zu den Trockenschnitzeln.

Die Zuckerpreise hatten sich zu Anfang des Betriebsjahres von dem ungewöhnlich niedrigen Stande, auf den sie in den Wintermonaten herabgesunken waren, wieder etwas erholt, und waren, da der Rübenbau im Jahre 1895 gegen das Vorjahr wieder beträchtlich zurückgegangen war, ziemlich fest. Da die Nachfrage sowohl im In- als auch im Auslande gut blieb, so sind in der ersten Hälfte des Betriebsjahres die Zuckerpreise, wenn auch nicht erheblich, so doch ziemlich stetig in die Höhe gegangen. Im Februar trat aber dann eine schnelle und recht beträchtliche Preissteigerung ein, die den Nachrichten über die fortdauernde Verwüstung der Zuckerrohrplantagen in Cuba, sowie der bevorstehenden Aenderung der Zuckersteuergesetzgebung und den dadurch hervorgerufenen Speculationen zugeschrieben wird. Im letzten Viertel des Betriebsjahres waren dann die Preise wieder stark rückgängig, weil doch noch ziemlich grosse Zuckerbestände vorhanden waren, und für das folgende Betriebsjahr wieder eine Zunahme der Zuckererzeugung in Aussicht stand, auch die Raffinerien nach dem Erlass des Zuckersteuergesetzes die Ankäufe von Rohzucker fast ganz einstellten, da sie in der Hauptsache bemüht waren, ihre schwimmenden Producte aufzuarbeiten.

Die Melassepreise standen in der ersten Hälfte des Betriebsjahres sehr niedrig, weil sowohl der inländische Verbrauch der Melasse in den Brennereien als auch die Ausfuhr nach dem Auslande beschränkt waren. Doch trat auch für dieses Product in der zweiten Hälfte des Betriebsjahres eine Besserung der Preise ein.

Zucker-Production und vorläufige Productions-Schätzungen.

	1896/97	1895/96	1894/95	1893/94
Deutschland	1 835 000 t	1 637 000 t	1 828 000 t	1 366 000 t
Oesterreich	946 600	781 100	1 043 000	832 000
Frankreich	700 000	624 900	745 000	540 000
Russland	700 000	720 000	595 000	650 000
Belgien	271 700	220 000	250 000	226 000
Holland	147 700	102 000	85 000	72 000
Schweden	102 000	79 400	140 000	110 000
Andere Länder	70 000	60 000	—	—
Rübenzucker zusammen	4 773 000	4 224 400	4 686 000	3 796 000
Rohrzuckerernten Willett & Gray	2 477 500	2 945 811	3 570 413	3 561 085
Zusammen	7 250 500 t	7 170 211 t	8 256 413 t	7 357 085 t

Die Zuckererzeugung in der österr.-ungar. Monarchie.

	Land	Erzeugung	Consum	Ausfuhr	Zucker-fabr. im Betriebe	Verarbeitete Rüben in hk
		in Rohzuckerwerth			Oesterr. / Ungarn	Oesterreich / Ungarn
1868/69	Oesterreich	1 207 522	1 027 602	179 920	140	12 102 536
	Ungarn	202 478	172 398	30 080	22	2 030 867
		1 410 000	1 200 000	210 000		
1878/79	Oesterreich	3 600 869	1 759 000	1 841 869	209	26 096 677
	Ungarn	289 131	141 000	148 131	17	2 096 677
		3 890 000	1 900 000	1 990 000		
1888/89	Oesterreich	4 776 441	1 906 510	2 776 441	198	44 740 000
	Ungarn	386 445	162 800	153 420	13	3 840 000
1889/90	Oesterreich	6 817 848	2 676 070	3 926 557	200	57 300 000
	Ungarn	583 548	296 280	199 634	16	6 000 000
1890/91	Oesterreich	6 942 751	2 408 630	4 392 959	196	61 600 000
	Ungarn	731 437	420 170	350 359	17	7 000 000
1891/92	Oesterreich	6 894 451	2 570 810	4 329 159	197	58 800 000
	Ungarn	850 534	476 470	350 765	17	8 500 000
1892/93	Oesterreich	7 043 251	2 702 990	4 438 454	195	62 770 000
	Ungarn	887 372	512 060	374 783	18	8 630 000
1893/94	Oesterreich	7 251 933	2 601 320	4 478 869	196	55 700 000
	Ungarn	1 088 116	535 130	421 920	18	9 950 000
1894/95	Oesterreich	9 336 540	3 125 000	4 175 680	197	74 700 000
	Ungarn	1 108 620	522 300	349 640	20	10 600 000

Frankreich. *Productionsstatistik des Betriebsjahres 1896/97 bis zum 15. Febr.*

Departement	Zahl der Fabriken		Verarbeitete Rüben	Ausbeute	
	in Thätigkeit	deren Betrieb beendet	hk	an raffinirtem Zucker hk	in Proc. des Rübengewichts
Aisne	—	80	14 879 838	1 289 142	8,66
Ardennen	—	7	1 298 983	116 310	8,96
Nord	—	88	14 014 326	1 274 070	9,09
Oise	1	30	6 883 468	561 020	8,15
Pas-de-Calais . . .	—	44	7 584 324	653 102	8,61
Seine-et-Marne . .	—	13	4 425 497	371 999	8,40
Seine-et-Oise . . .	—	10	1 608 482	127 818	7,94
Somme	—	54	10 070 241	897 159	8,91
Andere Depart. . .	—	31	6 878 434	601 754	8,75
Ueberhaupt	1	357	67 643 593	5 892 365	8,71
Im Vorjahr	—	356	54 114 841	5 276 359	9,75

Schwedens Zuckerproduction betrug 1894/95 72 608 t, Dänemarks 74 819 000 Pfund.

Schätzung der Colonialzuckerernten nach Willet & Gray, New-York (in Tons).

	1896/97	1895/96	1894/95
Verein. Staaten, einschl. Rübenzucker (1896/97 35000 t, 1895/96 30000 t, 1894/95 20443 t)	315000	267720	337749
Kanada (Rübenzucker)	300	500	300
Spanisch West-Indien			
Cuba	100000	240000	1040000
Portorico	58000	50000	52500
Britisch West-Indien			
Trinidad	55000	55000	56641
Barbados	52000	44800	32343
Jamaika	30000	30000	30000
Antigua und St. Kitts	25000	24000	20000
Französisch West-Indien			
Martinique	35000	35000	29000
Guadeloupe	45000	45000	43000
Dänisch West-Indien			
St. Croix	8000	8000	7000
Haïti und San Domingo	50000	50000	38000
Kleinere Antillen (oben nicht angeführte)	8000	8000	8000
Mexico	2000	2000	2000
Central-Amerika			
San Salvador	500	500	500
Nicaragua	500	500	500
Britisch Honduras (Belize)	200	200	200
Süd-Amerika			
Britisch Guyana (Demerara)	115000	105000	95919
Holländisch Guyana (Surinam)	6000	6000	6000
Französisch Guyana	—	—	—
Venezuela	—	—	—
Peru	70000	68000	68000
Argentinische Republik	120000	107000	79000
Brasilien	210000	225000	275000
Amerika in Summa	1305500	1372220	2221652
Asien			
Britisch-Indien (Export)	50000	50000	50000
Siam	7000	7000	7000
Java	495000	603259	486051
Japan Verbrauch (meistens importirt)	—	—	—
Philippinen	210000	245000	230000
Cochinchina	30000	30000	30000
Asien in Summa	792000	935259	803051
Australien und Polynesien			
Queensland	75000	75000	91712
Neu-Südwales	35000	35000	35000
Hawaii	200000	201632	131698
Fidschi-Inseln	30000	30000	27000
Australien und Polynesien in Summa	340000	341632	285410
Afrika			
Egypten	95000	92000	90000
Mauritius und andere britische Besitzungen	150000	140000	115000
Réunion und andere französische Besitzungen	45000	44700	35300
Afrika in Summa	290000	276700	240300
Europa			
Spanien	20000	20000	20000
Schätzung der Gesammtproduction	2747500	2945811	3570413

Zucker aus Rohr u. dgl.

Zuckerrohranbau auf Formosa wird beschrieben (D. Zucker. 1896, 2058).

Cultur des Zuckerrohres besprechen Komers (W. Zucker. 53 u. 166) und W. Krüger (D. Zucker. 1896, 425, 685, 724, 2118, 2122).

Organische Nichtzuckerstoffe im Rohrsafte bespricht Maxwell (Louisiana Planter 1895, 170; D. Zucker. 1896, 687).

Zusammensetzung des Zuckerrohres. Cheribonrohr untersuchte Kobus (Archief 1895, 844):

	Reifes Rohr	die beiden jüngsten Glieder des Rohrstengels
Wasser	76,23 Proc.	84,93 Proc.
Asche	0,60 „	0,81 „
Eiweiss (N × 6,25)	0,25 „	0,44 „
Mark (Rückstand der Extraction nach Soxhlet (bei 100° getr.)	11,51 „	7,08 „
Zucker (Extraction)	10,70 „	3,50 „
Glucose	0,49 „	0,96 „
Unbestimmt	0,18 „	3,81 „

Verarbeitung des Zuckerrohres bespricht W. Krüger (D. Zucker. 1896, 975 u. 2398).

Einfluss der Glucose auf die Zuckerverluste nach Prinsen-Geerligs (vgl. D. Zucker. 1896, 1600). Während in den Rübenzuckermelassen die Löslichkeit des Rohrzuckers eine grössere ist als in reinem Wasser, so enthält Rohrzuckermelasse weniger Zucker gelöst, als ihrem Gehalte an Wasser entsprechen würde, denn während bei 28° in 100 Th. Wasser 215,8 Th. Rohrzucker löslich sind, fanden sich in den mit Rohrzucker gesättigten Rohrzuckermelassen in 100 Th. Wasser in Wirklichkeit nur 97,2 bis 184,3 Th. Zucker gelöst. — Da Rohr- und Rübenzuckermelassen hauptsächlich nur durch ihren Gehalt an reducirendem Zucker (Glucose) verschieden sind, so liegt hierin obige Thatsache begründet. Die Glucose kann ebenfalls nicht diese Wirkung ausüben, denn Auflösungen mit gleichen Mengen von Rohrzucker und Wasser, aber verschieden in ihrem Glucosegehalt (0 bis 25 Proc. gereinigtem Honig), gaben nach dem Aufkochen, Abkühlen und Auskrystallisiren gleiche Mengen Rohrzucker, die nur in der Beschaffenheit des auskrystallisirten Kornes verschieden waren. Der Nichtzucker, besonders die Salze, wirken in grösseren Mengen, wie Prinsen-Geerligs, die Herzfeld'schen Versuche bestätigend, hervorhebt, allein positiv melassebildend, und doch zeigte ein Syrup bei 79,06 Reinheit eine Löslichkeit des Rohrzuckers von 235,6, die bei einem andern Syrup von 46,90 Reinheit auf 86,0 fiel, also trotz der Vermehrung des Nichtzuckers Verringerung der Löslichkeit des Zuckers in Wasser. Weder die Glucose noch die Nichtzuckerstoffe sind daher für sich nega-

tive — letztere in der Menge, wie sie in der Melasse vorkommen, sogar positive — Melassebildner, die festgestellte negative Melassebildung in Zuckerrohrsyrupen und Melassen kann also nur in dem gleichzeitigen Vorkommen von Glucose und Nichtzucker gesucht werden; wirkt letzterer bei Abwesenheit von Glucose erhöhend auf die Löslichkeit des Rohrzuckers in Wasser, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Glucose wird jene erniedrigt und zwar um so mehr als sich der Glucosegehalt steigert. — Ihre Erklärung soll diese Thatsache darin finden, dass viele Nichtzuckerstoffe — vor allem Salze der organischen Säuren — mit Zucker und Wasser leicht lösliche, syrupartige Verbindungen eingehen, die je nach ihrem Wassergehalt verschiedenen Zuckergehalt aufweisen, so dass dadurch die Löslichkeit des Rohrzuckers scheinbar erhöht wird. Kommt jedoch Glucose hinzu, so wird diese, weil sie vermöge ihrer Aldehydgruppe leichter Verbindungen eingeht als die Saccharose, diese aus ihren Verbindungen austreiben und ihrerseits mit den Salzen syrupartige Verbindungen bilden. In dem Maasse also, wie die Glucose im Stande ist, die Salze zu binden, wirkt sie wasserentziehend, und wird sich die Löslichkeit des Zuckers erhöhen oder erniedrigen, und zwar wird sie um so niedriger, je höher der Glucosegehalt ist und umgekehrt. Ein Vergleich der zahlreichen Untersuchungen lehrt, dass weder der Glucosegehalt noch der Aschengehalt der Syrupe und Melassen mit der Löslichkeit des Zuckers in Einklang zu bringen sind, denn kommt im Allgemeinen auch mit dem grössten Glucosegehalte eine geringe Löslichkeit des Zuckers überein, bei näherer Nachforschung zeigt sich, dass die Glucose allein doch nicht Zucker präcipitirend wirkt (es betrug die Löslichkeit des Zuckers in einem Falle bei 14,53 Proc. Glucose 279,2, während sie in einem andern Falle bei 15,0 Proc. Glucose nur 128,6 war; auch finden sich verschiedene Syrupe, deren Löslichkeit d. Z. ungefähr 150 beträgt, deren Glucosegehalt jedoch von 12,5 bis 28,2 Proc. schwankt). Bei einem beinahe gleichen Aschengehalte schwankt die Löslichkeit des Zuckers von 162,0 bis 227,8. Anders wird dies, wenn man den Glucose-Aschequotient $\left(\frac{G}{A}\right)$ oder bei Berücksichtigung von nur gewissen Aschenbestandtheilen (Alkalicarbonate aus den sauren organischen Alkalisalzen entstanden) der Vergleichung zu Grunde legt. Da die Asche sehr verschieden zusammengesetzt ist, finden sich zwar auch hier noch Abweichungen, die jedoch immerhin erklärlich sind. Bei den Versuchen wurde nämlich auch die Gesammtalkalität bestimmt und als K_2O berechnet, die gefundene Zahl in die Glucose getheilt, gab den Alkalitäts-Glucosequotienten und dieser Quotient mit der Löslichkeit des Zuckers verglichen, gibt im Allgemeinen, wenn man diesen Vergleich bei gleichen Producten vornimmt, Zahlenreihen, die obige Voraussetzung des Verfassers bestätigen. Bei niedrigem Quotienten kann die Löslichkeit des Zuckers von der in reinem Wasser noch übertroffen werden, weil noch Salze sich mit der Saccharose vereinigen können; steigt dagegen jener, so wird weniger, ja schliesslich gar kein Rohrzucker mehr gebunden, und die Löslichkeit desselben ist

scheinbar geringer als in reinem Wasser. Obige Unregelmässigkeiten erklären sich aber nicht allein aus der Zusammensetzung der Asche aus verschiedenen Verbindungen, wovon jede ihren speciellen Einfluss ausüben wird, sondern auch bei gleichen Quotienten und verschiedener Löslichkeit des Zuckers lässt sich eine Erklärung darin finden, dass eine geringere Löslichkeit mit einem grösseren Gehalt an „Unbestimmtem" Hand in Hand geht. Da das letztere hauptsächlich aus Zersetzungsproducten der Glucose besteht, so ist es nicht unmöglich, dass sich die Salze mit einigen dieser Umsetzungsproducte ähnlich wie mit Glucose verbinden können und in ähnlicher Weise auf die Löslichkeit des Zuckers wirken. — Aus den Analysen von Zuckerrohrsyrupen ist daher zu entnehmen, dass darin die grössere oder geringere Löslichkeit des Rohrzuckers in Wasser, also auch das Maass der Krystallisation hauptsächlich von dem Verhältniss abhängt, in dem die Salze und vorwiegend die Salze organischer Säuren zu der Glucose und deren Zersetzungsproducten stehen, so dass im Allgemeinen der grösste Quotient zwischen Glucose und den Salzen mit der kleinsten Löslichkeitsziffer zusammenfällt. Ferner haben alle Salze, jedes für sich, einen besonderen Wirkungswerth, so dass sich bei dem wechselnden Gehalt der Syrupe daran kein festes Verhältniss zwischen Löslichkeit des Zuckers und dem Quotienten von Glucose und Asche bezw. den gesammten Carbonaten der Asche feststellen lässt. Die Ursache der scheinbar verschiedenen Löslichkeit des Rohrzuckers liegt darin, dass in den Zuckerrohrsyrupen wasserhaltige Verbindungen ohne (organische saure Salze, Glucose), und solche mit Saccharose (organische saure Salze, Saccharose) vorkommen können, mit einem Worte: vorhandenes Constitutionswasser beeinflusst scheinbar die Löslichkeit des Rohrzuckers. — Zur weiteren Befestigung der Ergebnisse stellte Verf. Auflösungen mit bekanntem Gehalte an Saccharose, Glucose, Salzen und Wasser her. Zunächst wurde jedoch nochmals durch Versuche festzustellen versucht, dass Salze (Kaliumacetat) oder Glucose für sich nicht im Stande sind, die Löslichkeit des Rohrzuckers negativ zu beeinflussen, was sich auch bestätigte. Die Versuche mit verschiedenen Salzen einzeln oder in Combinationen wurden so viel als möglich den praktischen Verhältnissen entsprechend hergestellt und zwar so, dass die Alkalität der Asche etwa 1 bis 2 Proc. der Syrupe, der Aschengehalt 4 auf 120 Th. Rohrzucker und 50 g Wasser betrug, während die Menge der Glucose variirte. Statt der im Rohrsaft vorkommenden apfelsauren und bernsteinsauren Salze wurde essigsaures Kali, Natron und essigsaurer Kalk angewendet, die Umsetzungsproducte der Glucose vertrat eine durch Kochen von Glucose mit wenig Kalk erhaltene Substanz (Apoglucinsäure), die als Kalk, Kali und Natronsalz Verwendung fand; ferner wurden noch Chlornatrium, schwefelsaures Kali und Chlorcalcium für sich und im Vereine mit den essigsauren Salzen der entsprechenden Basen geprüft. — Zunächst ist die bemerkenswerthe Thatsache hervorzuheben, dass, während die essigsauren Salze nicht oder wenig, die apoglucinsauren Salze wenig invertiren, die anorganischen

vollkommen neutralen Salze bei Gegenwart von Glucose eine starke Inversion hervorrufen, die nur dann gering ist, wenn gleichzeitig organisch saure Salze anwesend sind. Die Inversion ist um so stärker, je höher der Glucosegehalt bei sonst gleichen Verhältnissen ist. Die Krystallisation ging am leichtesten in dünnflüssigen gegenüber zähen Syrupen vor sich, auch waren die Krystalle in den ersteren am grössten. Die zähesten Syrupe waren die, welche apoglucinsauren Kalk enthielten, doch zeigten diese die grösste Gesammtkrystallisation. Die Löslichkeit des Zuckers nahm mit der Steigerung des Quotienten Glucose : org. Salze ab, die Krystallisation zu, dagegen die anorganischen Salze haben neben organischen (essigsauren) Salzen fast keinen Einfluss auf diesen Vorgang; es ist also der Factor Glucose : Alkalität ein besserer Maassstab für die Löslichkeit des Zuckers in den Syrupen als der Glucose : Asche, und endlich ist bei gleichen Quotienten die Löslichkeit des Zuckers geringer bei Kalk, als bei Kali-, bei Kali- als bei Natronalkalität, die Zucker präcipitirende Kraft ist also grösser bei Kalk als bei Kalisalzen und bei letzteren wiederum grösser als bei Natronsalzen. — Endlich wird das Bestehen von Verbindungen der Glucose mit organisch-sauren Salzen, die im Stande sind, Zucker zu präcipitiren, noch durch einen Versuch bestätigt. Von drei (übersättigten) Lösungen, aus 120 g Saccharose und 50 g Wasser bestehend, erhielt die eine einen Zusatz von 10 g Kaliumacetat, eine zweite 100 g wasserfreie Dextrose, während eine ohne Zusatz blieb. Nachdem etwa bei jeder Probe 15 g Zucker auskrystallisirt und die Krystallisation beendet war, wurde der Ablauf von den Krystallen im ersten und letzten Falle mit je 100 g trockener Dextrose, im zweiten Falle mit 10 g Kaliumacetat vermehrt. Nach 6 Wochen waren im ersten 21 g, im zweiten 24 g und im dritten Falle nichts auskrystallisirt. — Der dritte Abschnitt der Arbeit verfolgt zunächst die invertirende Wirkung von Salzen bei Gegenwart von Glucose; Sulfate, Chlorüre, Nitrate und alle Ammoniaksalze invertiren, ja letztere invertiren sogar bei Abwesenheit von Glucose oder bei gleichzeitiger Anwesenheit von organisch-sauren Salzen und Glucose. Zuckerlösungen, die 0,5 bis 62,5 Proc. des Zuckergehaltes an Glucose enthielten, wurden durch organische Salze um so stärker invertirt, je höher der Glucosegehalt war. — Zucker sowohl als Glucose, sowie die Umsetzungsproducte der letzteren haben Neigung, sich mit der Base der Salze zu verbinden, also als Säuren zu wirken. Glucose wegen ihres Besitzes einer Aldehydgruppe und noch mehr die den Säuren sich nähernden karamelartigen Verbindungen sind stärker basebindend als die Saccharose und zerlegen demnach auch mehr Salze. Aber die Salze werden nicht in ihrer ganzen Menge zerlegt, sondern nur theilweise und zwar so, dass die unzerlegten Salze mit der Saccharose oder Glucose einerseits in den Zustand von chemischem Gleichgewicht kommen mit den Mengen Saccharat oder Glucosat und Säure andererseits, wie dies auf Grund der van't Hoff'schen Theorie über Dissocation von

Körpern in Lösung für den Fall von Saccharose wie folgt zum Ausdruck kommt:

Salz und Saccharose ⇄ Saccharat und Säure.

Für jedes Salz, für jede Concentration und für jede Temperatur wird der Gleichgewichtszustand verschieden sein, so dass bei jeder Veränderung von Umständen auch die Menge von Saccharat oder Glucosat und Säure sich ändern werden. — Von der Art der Salze wird es abhängen, ob viel oder wenig von ihnen zerlegt wird. So wird z. B. Zucker, der nur schwache Affinität zu Basen hat, wenig Einfluss ausüben auf die Chloride und Sulfate der Alkalien; Glucose dagegen, die mehr geneigt ist, sich mit Basen zu verbinden, wird stärker zerlegend wirken, während Salze mit schwachen Basen, wie Ammoniaksalze oder Salze mit schwachen Säuren, wie organische Säuren mit hohem Kohlenstoffgehalt viel stärker zersetzt werden. Dieser Wirkung entsprechend bilden Zucker und Glucose sehr lösliche hygroskopische Verbindungen mit Basen, während die in Freiheit gesetzten Säuren in der gegebenen Concentration auf Glucose nicht einwirken, Saccharose dagegen entsprechend ihrer Natur stark, schwach oder nicht invertiren. — Hierauf erörtert P. G. verschiedene Möglichkeiten des Zusammentreffens von Zucker und Salzen bei Ab- oder Anwesenheit von Glucose und erklärt die dabei auftretenden Erscheinungen so z. B., dass kleine Salzmengen die Löslichkeit des Zuckers vermindern, grössere dagegen Melasse bildend wirken, ferner dass die Glucose in Gemeinschaft mit Salzen organischer Säuren die Löslichkeit der Saccharose herabsetzen, mit Salzen starker Säuren die Saccharose invertiren. — Die Ursachen der Melassebildung sind: 1. Verbindung von Zucker und Glucose mit Salzbestandtheilen. Sie ist die hauptsächlichste und regelt die Menge der Krystallisation, gleichgültig, ob die Flüssigkeiten dünn- oder dickflüssig sind. Die Menge des Zuckers, die in Folge der durch die Verbindungen entstandenen Umstände auskrystallisiren muss, wird dies sicher thun, so dass der Hauptsache nach die Melassebildung chemischer Natur ist. — 2. Eine Melassebildung mechanischer Art besteht in dem Gebrauch von Wasser beim Scheiden der Zuckerkrystalle von dem Syrupe; die Grösse dieses Factors hängt hauptsächlich ab von der grösseren oder geringeren Mühe, mit der sich diese Scheidung ausführen lässt, und demnach werden dickflüssige und zähe Syrupe mehr Melasse geben als dünnflüssige, während erstere sich von den letzteren, wenn auch nicht durch weniger, so doch durch kleinere Krystalle unterscheiden, wodurch ebenfalls zu grösseren Zuckerverlusten Anlass gegeben ist. — 3. Endlich bildet die Inversion beim Kochen von Zuckerauflösungen mit organischen Salzen oder mit zur Säuerung Veranlassung gebenden Umsetzungsproducten der Glucose, sowie durch Ueberhitzung entstandene Verluste eine Ursache der Melassebildung. — Der vierte Abschnitt der Arbeit beschäftigt sich mit den der Technik zur Verfügung stehenden Mitteln zur Erhöhung der Ausbeute, und zwar zunächst soweit, als die Bedingungen der Krystallisation in Frage kommen. Wie sich aus Vorstehendem ergibt, lässt sich die

Krystallisation durch Erhöhung des Glucose-Salzquotienten fördern; dies durch eine Vermehrung der Glucose zu erreichen, ist natürlich ausgeschlossen, und es bleibt daher allein übrig, Sorge zu tragen, um so wenig wie möglich Salze in den Syrupen zu haben. Dazu bieten sich zwei Wege, nämlich: 1. dadurch, dass man die Salzbildung so viel wie möglich hindert, 2. dadurch, dass man die vorhandenen Salze so viel wie möglich entfernt.

Zucker der Agave americana ist nach W. E. Stone und D. Lotz (Am. Chem. 17, 368) ein Gemenge von Sucrose und Invertzucker.

Pentaglucosen im Pflanzen- und Thierkörper. Nach K. Goetze und Th. Pfeiffer (Landw. Vers. 47, 59) bilden sich die Pentaglucosen in den Pflanzen vom Beginne ihres Wachsthums an. Besonders reich an Pentosen sind die Cerealien, erheblich weniger enthalten die Leguminosen. Vom thierischen Organismus werden die Pentaglucosen zum Theil resorbirt, zum Theil wieder ausgeschieden.

Bestimmung der Pentosen und Pentosane durch Furfuroldestillation besprechen ausführlich B. Tollens, F. Mann und M. Krüger (Z. angew. 1896, 33). Später (Ber. deutsch. 1896, 1208) zeigt Tollens, dass Wein häufig Pentosen enthält.

Gährung und Hefe.

Abstammung der Saccharomyceten. O. Seiter (C. Bakt. 1896, 301) vergleicht die verschiedenen Angaben hierüber und schliesst aus seinen Versuchen, dass die Abstammung der Saccharomyceten von Schimmelpilzen bis heute keineswegs feststeht und wir uns eher für die entgegengesetzte Annahme entscheiden müssen, doch ist immerhin die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass die Hefenarten aus einer mit der Zeit ausgestorbenen Pilzgattung hervorgegangen sein könnten. Sollte aber wirklich einmal eine Ableitung der Hefen von den Schimmelpilzen gelingen, so wäre dieselbe nur in der Weise möglich und entscheidend, wenn man Sprosszellen eines Schimmelpilzes, die untergetaucht sich vermehren und Alkoholgährung hervorbringen (z. B. Mucor), längere Zeit, vielleicht Jahrzehnte hindurch in einer zuckerhaltigen Flüssigkeit unter gewissen Bedingungen so lange züchten würde, bis dieselben eine Mycelbildung vollständig aufgegeben hätten und sich deren neu aufgezwungene Eigenschaft in ähnlicher Weise, wie Hansen dies bei der Züchtung von Hefevarietäten öfter gelungen ist, als vollkommen vererblich erwiese. Allerdings müsste eine spätere Ausbildung von Endosporen bei derartigen sprossenden Zellen noch hinzutreten.

Ursprung der Weinhefen. Nach A. Jörgensen (C. Bakt. 1 Nr. 9) entwickeln die auf den Trauben auftretenden Dematium- bezw. Chalara-artigen Schimmelpilze durch eine Reihe von allmählichen Uebergangsformen zuletzt Vegetationen, welche bisher unter dem Namen

Saccharomyces ellipsoïdeus, der eigentlichen Weinhefe, beschrieben wurden.

Pilze, welche Uebergangsformen zwischen Schimmel und Saccharomyceshefe bilden, und die in der Brauereiwürze auftreten, beschreibt A. Jörgensen (C. Bakt. 1896, 41).

Umwandlung des Aspergillus oryzae in einen Saccharomyceten. Klöcker und Schiönning (C. Bakt. 1, 777) zeigen, dass die Conidien von Aspergillus nicht in Hefezellen umgebildet werden.

Variation der Hefezellen bespricht E. C. Hansen (Ann. Botany 9, 549). Mehrere unserer besten und kräftigsten Weinhefen können morphologisch sowohl als Sacch. cerevisiae als auch als Sacch. ellipsoïdeus aufgefasst werden; in gleicher Weise gibt es Bierhefen, die man ebenso als Sacch. ellipsoïdeus als auch als Sacch. cerevisiae ansprechen kann; beide Gruppen neigen aber zum Sacch. Pastorianus. Aus kleinen ovalen Weinhefen können unter günstigen Culturbedingungen breite ovale Zellen werden, wie sie für Sacch. cerevisiae charakteristisch sind; ebenso kann das Umgekehrte der Fall sein. Auch die wurstförmigen Zellen von Sacch. Pastorianus können sowohl aus den Zellen von Sacch. cerevisiae wie aus denen von Sacch. ellipsoïdeus hervorgehen. Es ist nöthig darauf hinzuweisen, weil gerade augenblicklich wieder die Neigung vorherrscht, von Sacch. cerevisiae, Sacch. ellipsoïdeus u. s. w. als von wohl definirten Species zu sprechen. — Wahrscheinlich ist die ursprüngliche Zellenform oval und es haben die Pastorianushefen sich aus den Gruppen Sacc. cerevisiae und Sacch. ellipsoïdeus entwickelt. Die Hefezellen sind überhaupt sehr plastischer Natur. Doch treten die meisten Species, unter denselben Bedingungen cultivirt, immer und immer wieder unter derselben Form auf. — Zu den Umständen, welche die Veränderung der Form der Hefezellen bedingen, gehören der Einfluss der Luft und die Einwirkung bestimmter Ernährungsbedingungen auf die Sporenbildung. Bei bestimmten Species erscheinen plötzlich, zumeist aus unbekannten Gründen, Varietäten, die mehr oder weniger vollständig die Fähigkeit der endogenen Sporenbildung eingebüsst haben. Die gewöhnliche Züchtung in einer passenden Nährflüssigkeit, z. B. in Bierwürze, bei günstigen Temperaturen hilft hier gar nichts; bei einigen Species fand Hansen, dass derartige Zellen wieder in ihren normalen Zustand zurückgeführt werden, wenn der Nährlösung etwas Dextrose zugefügt wird. Hier ist also die besondere Wirkung, ausgeübt durch einen besonderen chemischen Factor, nachgewiesen. Später entdeckte Hansen, dass die Zellen, die eine Zeit lang in gelüfteten Würzen und bei einer Temperatur gezüchtet werden, die über das Maximum der Sporenbildungstemperatur hinausgeht und sich der höchsten Wachsthumstemperatur nähert, ihre Fähigkeit, Sporen zu bilden, vollständig auf die Dauer einbüssen. (Vgl. W. Brauer. 1896, 274.) Diese und eine Reihe anderer a. a. O. beschriebener Erscheinungen der Variation der Hefezellen beeinflussen diese in der verschiedensten Weise, sowohl in morpholo-

gischer als auch in physiologischer Hinsicht. Einige Erscheinungen stehen noch vereinzelt da, d. h. sind nicht allgemein, andere treten nur unter bestimmten Bedingungen auf. Gesetzmässigkeiten müssen daher erst noch gefunden werden; hierzu gehören noch neue und umfangreiche Untersuchungen.

Endospore Bildungen der Hefe bespricht A. P. Swan (C. Bakt. 1896, *1).

Lebensdauer getrockneter Hefe untersuchte H. Will (Z. Brauw. 1896, 567). Darnach gibt es Hefenarten, von welchen einzelne vegetative Zellen in getrocknetem Zustand viel länger als nach den bisherigen Angaben angenommen werden durfte, mindestens aber 9 Jahre lang befähigt sind, unter bestimmten äusseren Verhältnissen ein latentes Leben zu führen, um, in Nährlösung übergeführt, zu sprossen und Gährung zu erregen. Im Allgemeinen scheint die wilde Hefe widerstandsfähiger zu sein als die Culturhefe.

Aufbewahrung der Hefe in Saccharoselösung beschreibt J. Ch. Holm (C. Bakt. 1896, 313).

Einfluss des Sauerstoffes auf gährende Hefe. R. Rapp (Ber. deutsch. 1896, 1983) zeigt, dass der Sauerstoff für die Vermehrung der Hefezellen nöthig, für den Gährungsvorgang selbst aber gleichgültig ist, ferner dass stärkere Erschütterung gährender Flüssigkeiten die Gährung unter Umständen unterdrücken kann.

Einfluss der Lüftung auf die Gährung. Nach L. Briant (Country Brew. Gaz. 15. Aug. 1895) wird durch Lüften der Würze die Hefenmenge vermehrt, die des löslichen Albumins verringert.

Reinzuchthefe und ihre Ernährung bespricht H. Seyffert (Z. Brauw. 1896, 318). In einer Brauerei enthielt die Würze verhältnissmässig wenig Kalk, aber viel Phosphorsäure und Magnesia in der Asche. Aschenanalysen verschiedener Hefesorten ergaben, dass diese in Beziehung zur Würze steht: siehe Tabelle S. 869.

Hefe 5 hat zwei Jahre gut gearbeitet, sich somit der Würze angepasst, Hefe 3 war nicht gut. Der Kalkgehalt der von auswärts bezogenen Hefen nimmt in diesen Würzen rasch und stark ab (Nr. 1, 2), setzt man dagegen Kalk zur Würze, so steigt auch sofort der Kalkgehalt der Hefe (Nr. 6). Auch beim Wässern der Hefe fand eine bemerkbare Aufnahme von Kalk statt (Nr. 3 u. 4). Die Hefe accommodirt sich also ihrem „anorganischen“ Nährboden, aber sie ändert dabei ihre Eigenschaften. Eine Hefe, deren schöner Bruch in München gerühmt worden war, zeigte hier gar keinen Bruch; eine Hefe, die von auswärts als „langsam klärend, sehr stark vergährend“ empfohlen war, klärte zwar wirklich langsam, vergohr aber sehr schwach. — Es ergibt sich ferner, dass die Anwesenheit von Kalk als Nährstoff in der Würze nicht allein günstig auf die Hefeernährung wirkt, sondern dass der Kalk schon beim Weichen und Mälzen, vielleicht auch beim Darren, höchst wahrscheinlich aber beim Maischen eine wichtige Rolle spielt in dem Sinne, dass er den Boden vorbereitet für eine normale Ernährung und Entwickelung der Hefen;

	Helle (bayerische) Betriebswürze	Hefe K VIII von auswärts bezogen 1	Hefe K VIII nach 7 Gängen im Betriebe 2	Hefe K VIII als Reincultur vom Hefe-App. schwach gewässert 3	Hefe K VIII als Reincultur vom Hefe-App. stark gewässert 4	Aelteste Reincultur-Hefe etwas gewässert (neu gezüchtet vom Stammkolben) 5	Hefe Pr. vom App. Reincultur Würze mit Gypszusatz gewässert 6
Asche .	0,239	9,710	8,937	7,565	7,646	8,765	6,822
K_2O . .	32,99	32,66	35,22	34,92	31,87	33,94	31,76
Na_2O . .	1,60	0,59	—	—	0,07	0,16	Spur
CaO . .	1,63	4,48	0,54	0,83	1,48	0,84	3,68
MgO . .	9,21	4,94	5,23	5,25	5,47	6,92	5,38
Fe_2O_3 .	0,44	0,05	0,45	0,29	0,42	0,27	0,15
P_2O_5 . .	45,78	55,75	56,75	56,86	58,88	57,28	57,67
SiO_2 . .	6,88	0,51	1,22	0,80	0,98	0,42	0,62
SO_3 . .	0,32	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Cl . . .	0,10	0,11	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
CuO . .	—	—	—	0,64	0,37	0,15	0,27
	98,95	99,09	99,41	99,59	99,54	99,98	99,53

und zwar allem Anscheine nach durch seine Einwirkung auf die organischen Bestandtheile der Würze. — In ganz kalkarmer Würze trat starke Blasengährung ein.

Methoden, welche bei der Reinzüchtung von Hefe durch Einzelcultur auf festem Nährboden zur Anwendung kommen, bespricht H. Will (C. Bakt. 1896, 483).

Die Dextrin vergährende Hefe Schizosaccharomyces Pombe untersuchte F. Rothenbach (Z. Spirit. 1896, 58). Er gelangt zu folgenden Schlüssen: 1. Die Pombehefe erreicht einen höheren Endvergährungsgrad in diastasefreien Verzuckerungsproducten der Stärke als die Hefen vom Typus Frohberg. — 2. Die Pombehefe vergährt einen Theil der Achroodextrine, Hefe Logos den anderen, unter der Voraussetzung, dass nur zwei Achroodextrine existiren. — 3. Es sind sonach folgende, für die Gährungswissenschaft hauptsächlich in Betracht kommende Hefetypen zu unterscheiden: Saaz, Frohberg, Logos, Pombe. — 4. Die Spalthefe ist befähigt, verhältnissmässig viel Alkohol zu bilden. — 5. Die Spalthefe bildet Säure und zwar um so mehr, je höher die Concentration der zu vergährenden Zuckerlösung ist. — 6. Die Pombe unterdrückt Spaltpilze, sofern die Hefeaussaat nicht zu gering ist. — 7. Die Pombegährung verläuft bei niederer Temperatur langsam; in diesem Falle hat die Spalthefe untergährigen Charakter. Bei hoher Temperatur (30 bis 35°) ist die Gährung sehr energisch. Die Pombe ist unter diesen Bedingungen eine obergährige Hefe. — 8. Bei genügender Aussaat leistet die Pombehefe in der Vergährung diastasehaltiger Würzen bez. Maischen

während derselben Zeit mehr als Brennereihefe Rasse II. — 9. Indessen ist ihr Vermehrungsvermögen in Kartoffelmaische ohne künstliche Anregung (Lüftung, chemische Agentien) sehr gering. — 10. Mischungen von Rasse II und Pombe leisten in derselben Zeit mehr als die Componenten für sich allein.

Vergährbaren Würzerest der Hefen Saaz, Frohberg und Logos untersuchte E. Prior (B. Brauer. 1896, 373). Die zu den Versuchen verwendete Laboratoriums-Würze enthielt 8,93 Proc. Extract und im Extract 63,35 Proc. reducirende Kohlehydrate als Maltose berechnet. Die Gährungen wurden bei 25° im Thermostaten in mit Watte verschlossenen Erlenmeyer-Kolben geführt und die Culturen zur Vermeidung jeden Einwandes 10, 17 bezw. 20 Tage im Thermostaten belassen. Jeden Tag wurde 1- bis 2mal durchgeschüttelt. Es waren von 100 Th. reducirenden, als Maltose berechneten Kohlehydraten vergohren:

	Am 10. Tage	Am 17. Tage
von Hefe Saaz . . .	76,83 Proc.	76,71 Proc.
„ „ Frohberg .	87,80 „	87,65 „
„ „ Logos . .	92,73 „	93,23 „

Die von je 700 cc Würze nach einer Gährungsdauer von 20 Tagen erhaltenen Flüssigkeiten wurden eingedampft und das Extract alsdann 4mal nach einander in 5proc. Lösung mit 95proc. Alkohol ausgekocht und die alkoholischen Flüssigkeiten für die Osazonprobe verwendet. Von dem unvergohrenen Würzeextract der Hefe Saaz schieden sich beim Erkalten der Reactionsflüssigkeit reichliche Mengen Osazon aus. Dasselbe wurde nach dem Absaugen mit heissem Wasser behandelt, wobei ein Antheil ungelöst zurückblieb, welcher jedoch in Alkohol löslich war und in der bekannten Form des Glucosazons krystallisirte. Das in Wasser lösliche Osazon erwies sich bei der Untersuchung als reines Maltosazon vom Schmelzpunkt 192°. Die Mutterlauge des Osazons wurde in Wasser gegossen; nach einigen Minuten trat Trübung ein und nach 14 Stunden hatten sich reichliche Mengen unreines Maltosazon vom Schmelzpunkt 150 bis 151° mit den Eigenschaften des früher als Isomaltosazon bezeichneten Körpers ausgeschieden. Das unvergohrene Würzeextract der Hefe Frohberg wurde ebenso behandelt. Nachgewiesen wurden Maltosazon und unreines Maltosazon. Das unvergohrene Würzeextract der Hefe Logos. Aus diesem konnte nur unreines Maltosazon erhalten werden. Diese Untersuchung bestätigt, dass bei gleichzeitiger Anwesenheit von Dextrinen, wie in Bierwürzen die Maltose selbst von den hoch vergährenden Hefen Frohberg und Logos nicht vollständig vergohren wird und dass Hefe Saaz bei höherer Temperatur Glucose, die durch Hydrolyse aus Maltose entstanden war, unvergohren lässt. Zucker bezw. Kohlehydrate werden eben nur dann von der Hefe vollständig vergohren, wenn die Bedingungen, welche die für die verschiedenen Kohlehydrate verschieden sind, entsprechend gewählt werden. Während z. B. Maltose für sich allein von den drei Hefen leicht und vollständig, wenn auch, dem Durchlässigkeitsvermögen entsprechend, mit verschiedener

Geschwindigkeit, bei 25° vergohren wird, vergährt Achroodextrin III und ebenso auch Maltose in Mischung mit Dextrinen nur theilweise.

Verhalten verschiedener Bierhefen in Würze untersuchte E. Boulanger (Annal. Pasteur 1896 Nr. 10). Die Oberhefen gohren in der Hauptgährung bei 18°, in der Nachgährung bei 12°; Gährdauer 35 Tage. Die Unterhefen gohren 20 Tage bei 8°; die Nachgährung verlief durch $2^1/_2$ Monat bei 5°. (g im Liter):

	Säure als Weinsäure g	Unvergohrene Maltose g	Unvergohrenes Dextrin g	Unvergohrener Trockenextract g	Alkohol g	Vergährungsgrad Proc.	Verhältniss von Maltose zu Nichtmaltose 1:
Ursprüngliche Würze .	—	106,6	36,4	171,8	—	—	0,6
Hefe							
Brüssel	0,90	12,0	24,7	45,0	48,8	73,8	2,7
Frohberg	0,87	9,3	20,9	40,4	52,7	76,5	3,3
Neunkirchen	1,20	9,7	20,0	40,6	52,4	76,3	3,2
Bass	1,10	17,1	28,2	55,9	43,6	67,4	2,3
48	0,77	10,2	21,1	41,5	51,8	75,8	3,0
Hofbräu	0,80	10,0	20,7	40,6	52,4	76,3	3,0
Weihenstephan . . .	0,67	9,5	22,4	40,5	51,0	76,4	3,2
Löwenbräu	0,87	9,8	22,8	40,9	51,0	76,1	3,2
Riga X	0,84	10,0	23,7	40,8	49,1	76,2	3,0
Saaz	0,87	17,5	30,2	56,8	41,4	66,9	2,2

Versuche über den Stickstoffgehalt mit einer Ausgangswürze, welche 0,640 g Stickstoff enthielt, ergaben:

Hefen	Hefengewicht für 1 Liter g	Stickstoffgehalt der Hefentrockensubstanz Proc.	Stickstoff der Würze im Liter g	Menge des von der Hefe herausgenommenen Stickstoffs Proc.	Vergleichszahlen
Brüssel . . .	2,69	5,33	0,412	33,7	89
Bass	2,94	7,83	0,405	35,9	95
Saaz	3,25	7,42	0,385	37,6	100
Frohberg . . .	3,11	6,77	0,422	32,8	87
Neunkirchen . .	2,84	6,34	0,445	28,1	74
48	2,90	8,11	0,401	36,7	97
Hofbräu . . .	2,54	8,28	0,420	32,9	87
Weihenstephan .	2,69	7,12	0,432	29,8	79
Meurant . . .	2,97	5,63	0,456	26,0	69
Löwenbräu . .	2,62	9,00	0,400	36,8	97
Riga X . . .	2,90	5,25	0,476	23,7	63
Maltose . . .	2,13	5,18	0,500	17,1	45

Boulanger hat auch noch gährende Würzen zu verschiedenen Zeiten untersucht, um festzustellen, wie es alsdann mit dem der Würze entnommenen Stickstoff sich verhält. Er impfte eine Würze mit der Hofbräuhefe und prüfte am 3., 13. und 30. Tage mit folgendem Ergebniss:

	Nach 3 Tagen	Nach 13 Tagen	Nach 30 Tagen
Hefengewicht	0,194	0,219	0,177
Stickstoff in der Hefe	8,13	8,50	6,00
„ „ „ Würze	0,082	0,78	0,086
die Hefe entnahm der Würze Stickstoff	16,4	19,5	11,3
Unvergohrene Maltose	3,90	1,3	0,90
Unvergohrenes Dextrin	3,02	2,09	2,04

Die ursprüngliche Würze enthielt 8,75 Proc. Maltose, 2,37 Proc. Dextrin und 0,097 Proc. Stickstoff. Daraus geht hervor, dass die Hefe sich gleich in den ersten Tagen der Gährung mit der Stickstoffmenge anreichert, die sie während der Gährung aufweist. In 10 Tagen, vom 3. zum 13., hat der Stickstoffgehalt nur um 0,37 Proc. zugenommen. Eine ähnliche Steigerung erfährt das Hefengewicht. Nach beendigter Gährung gibt die Hefe wieder Stickstoff an die Würze ab; das Hefengewicht nimmt ab, die Hefezellen verfallen der Auflösung, die Würze reichert sich mit Stickstoff an. Die der Würze durch die Hefe entnommene Stickstoffmenge ist also sehr verschieden. Am bedeutendsten ist sie am Schluss der Gährung. (Vgl. W. Brauer. 1896, 1341.)

Französische und spanische Weinhefe untersuchte E. Kayser (Rev. viticulture 5, 253). Er findet, dass die französische Hefe im Allgemeinen weniger Zucker unvergohren lässt, weniger flüchtige Säuren bildet, weniger unter dem Einfluss höherer Temperaturen und grösserer Zuckermengen leidet, dagegen stärker als die spanische Hefe durch hohe Aciditätsgrade.

Gährversuche mit verschiedenen Hefen führte J. Schukow (Z. Spirit. 1896, 175) aus. Bei Verwendung von ungehopfter Würze von 11,3° Bllg. und einer Gährtemperatur von 25 bis 27,5 (20 bis 22° R.) ergab sich z. B.: siehe Tabelle S. 873.

Aus dieser Tabelle ersieht man, dass die Hefen: 128, 80, 77, 33 und 35 vom Typus Frohberg, die Hefen: 130 und Peoria vom Typus Saaz und die Hefen: 129, Apiculatus, Anomalus, Exigus und Ludwigii sehr wenig, wahrscheinlich nur Dextrose vergähren und drei: Logos, Pombe und Octosporus noch weiter als Frohberg vergähren. Zwei andere Versuche ergaben:

Ungehopfte Würze von 17,7° Balling, sauer von Pediococcus acidi lactici. Säure ausgedrückt in Cubikcentimetern Normalnatron für 20 cc Würze = 1,2 cc.

Hefen: 128 (Rasse II) und 129.

Temperatur: 22 bis 27°.

Art der Hefe	Sacch.-Anzeige nach der Gährung	Säurezunahme während der Gährung, ausgedrückt in Cubikcentimetern Normal-Natron für 20 cc Würze	Scheinbarer Vergährungsgrad	Gährungsdauer Tage
128 Rasse II } Brennereihefen aus einer Maische isolirt	2,8	0,2	75,2	13
129 . . . . . . } Brennereihefen aus einer Maische isolirt	9,5	0,1	15,9	13
130 . . . . . . } Brennereihefen aus einer Maische isolirt	4,3	0,2	61,9	14
80 Presshefe Rasse I	2,7	0,2	76,1	14
77 Presshefe Rasse IV	2,9	0,2	74,3	14
33 Weissbierhefe	2,9	0,2	74,3	13
35 Weissbierhefe	2,8	0,2	75,2	14
19 Frohberg . . . } untergährige Brauereihefen	2,9	0,2	74,3	11
6 Saaz . . . . . } untergährige Brauereihefen	4,3	0,15	61,9	11
Peoria [1])	4,3	0,2	61,9	11
Octosporus	1,9	0,1	83,2	17
Pombe	1,8	0,25	84,0	13
Logos	0,7	0,2	93,8	15
Apiculatus	9,8	0,1	13,2	10
274 Anomalus	9,3	0,15	17,7	13
Exiguus	·9,8	0,1	13,2	10
Ludwigii	9,8	0,05	13,2	10
Mischungen:				
128 + 129 + 130	2,9	0,2	74,3	12
128 + 129	2,9	0,2	74,3	13
Pombe und Logos	0,3	0,25	97,3	14
Octosporus und Logos	0,35	0,2	96,7	16
Octosporus und Pombe	1,35	0,2	88,05	14
Rasse II u. Octosporus u. Pombe	1,25	0,25	88,9	14
Mit Lüften [2]):				
128 + 129 + 130	2,8	0,2	75,2	12

Zellenverhältniss	Rasse II Proc.	Hefe 129 Proc.
Bei der Aussaat	3	97
1. Gährung, nach 24 Stunden	7	93
2. „ „ 24 „	13	87
3. „ „ 24 „	25	75
4. „ „ 24 „	50	50
5. „ „ 24 „	79	21
6. „ „ 24 „	94	6
7. „ „ 24 „	99	1
1. „ „ 6 Tagen	98	2
2. „ „ 6 „	99	1
3. „ „ 6 „	98	2

1) Amerikanische Brennereihefe, welche Delbrück aus Peoria (Amerika) mitgebracht hat. — „Naturhefe" — das Hefengut kommt in dieser Brennerei von selbst in Gährung.

2) Die Würze wurde die ersten 6 Tage täglich 2 Stunden gelüftet.

Hopfenzusatz hatte keinen Einfluss auf den Vergährungsgrad. — Concurrenzversuche zwischen Hefe 128 und 129 ergaben:

Ungehopfte süsse Würze von 11,3° Balling.
Hefen: 128 (Rasse II) + 129 + 130 (obergährige Brauereihefe Typus Saaz).
Temperatur: 22 bis 27°.

Zellenverhältniss Aussaat	Rasse II $33^1/_3$ Proc.	Hefe 130 $33^1/_3$ Proc.	Hefe 129 $33^1/_3$ Proc.
1. Gährung nach 16 Tagen	70 Proc.		30 "
2. " " 6 "	71 Proc.	7 Proc.	22 "
3. " " 6 "	95 "	2 "	3 "
4. " " 21 "	89 Proc.		11 "

Demnach hat Rasse II nach drei Gährungen Hefe 129 sowie Brauereihefe Saaz ausgetrieben, und nachdem die Gährung beendigt ist, entwickelt sich 129 etwas weiter als im ersten Versuche, und das Verhältniss zwischen normalen Hefen und 129 hat sich zu Gunsten letzterer verändert. Die Thatsache, dass eine Dextrosehefe wie 129 überhaupt erst nach beendeter Hauptgährung zahlreich sich vermehrt, muss auf eine Neubildung von Dextrose mit Hilfe der Enzyme der normalen Hefe erklärt werden. Es stellen sich also in einer Gährflüssigkeit von selbst Bedingungen ein, die einer Symbiose verschiedener Hefen günstig sind. Dieses symbiotische Verhältniss kann jedoch in weiten Grenzen schwanken, beziehungsweise ganz aufgehoben werden. In concentrirter 17,7 Proc. saurer, ungehopfter Würze z. B. verschwindet die Hefe 129 vollständig, jedenfalls in Folge des zu hohen Alkoholgehaltes (Vortheile der Dickmaischen in Brennereien).

Die Anwesenheit einer vergährbaren Zuckerart kann nach H. *von Lear* (Bull. Assoc. 1896, 319) die Vergährung der an sich unvergährbaren Disaccharide nicht veranlassen. Er verwendete zwei Torulaarten, welche beide Dextrose und Lävulose energisch zersetzen, von denen aber die eine, Torula I, nicht die Maltose, die andere, Torula II, zwar Maltose, nicht aber Rohrzucker zu zersetzen im Stande ist. Es wurden z. B. 200 cc einer 2proc. Maltoselösung in Hefenwasser in 2 Th. getheilt; zur einen Hälfte wurden 10 cc destillirtes Wasser, zur anderen 10 cc einer concentrirten Dextroselösung gesetzt. Die erste Lösung polarisirte im 100 mm-Rohr 7,1; die zweite wurde unter Vermeidung von Infection mit Torula I versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur der Gährung überlassen. Nach 8 Tagen war die Polarisation 7,1. Die Torula I hatte also die Maltose nicht angegriffen.

Spaltung der Maltose durch Hefe. Nach G. H. *Morris* (Proc. Chem. Soc. 1895, 46), bewirkt lufttrockene, zerriebene Hefe Spaltung der Maltose und Dextrosebildung, nicht aber feuchte lebende Hefe. (Vgl. W. Brauer. 1896, 706.)

Vergährbarkeit der Galaktose. Nach Versuchen von A. *Bau* (Z. Spirit. 1896, 312) ist d-Galaktose unvergährbar für Sacch. productivus, membranaefaciens, apiculatus und Schizosaccharomyces

Pombe. Sie wird (unter geeigneten Bedingungen) vollständig vergohren von Sacch. cerevisiae, und zwar sowohl von den obergährigen wie den untergährigen Arten vom Saaz- und Frohbergtypus, ferner von S. Logos, S. Pastorianus I, II, III, S. ellipsoïdeus I, II, S. Marxianus, Milchzuckerhefe und Monilia candida. Letzterer Pilz bewirkt in Galaktoselösungen, ebenso wie meist bei anderen Zuckerarten und diastatischen Dextrinen nur eine träge Gährung. d-Galaktose wird schwieriger vergohren als d-Glucose. Ob sie leichter oder schwieriger in Gährung versetzt wird als d-Fruktose, welche bekanntlich auch schwieriger vergährt als d-Glucose, ist bisher nicht untersucht.

Weinhefe. V. Peglion (Staz. sper. 28, 369) zeigt, dass in verschiedenen Stadien der Weingährung morphologisch verschiedene Hefen thätig sind, und dass jedenfalls auch entsprechende Differenzen in den biologischen Functionen vorhanden sein müssen.

Glykogengehalt der Hefe untersuchte Clautrian (Bot. Ztg. 1896, Nr. 8).

Beziehungen des osmotischen Druckes zu dem Leben der Hefe und den Gährungserscheinungen. Nach E. Prior (B. Brauer. 1896, 205) vergährt bei Anwesenheit von verschieden diosmirenden, nebeneinander vergährenden Kohlehydraten nur dann von den schwieriger diosmirenden mehr in der Zeiteinheit, wenn der von den letzteren bewirkte osmotische Druckantheil der Nährflüssigkeit grösser geworden ist, als derjenige der leichter diosmirenden. Das Verhältniss des osmotischen Druckes der leicht diosmirenden zu den schwierig diffundirenden nimmt mit der Abnahme der vergährbaren Kohlehydrate der Flüssigkeit zu. Bei der Vergährung von zwei oder mehr verschieden diosmirenden Kohlehydraten nebeneinander durch Hefen von verschiedenem Durchlässigkeitsvermögen ist das Verhältniss des osmotischen Druckes der leicht vergährbaren zu den schwer vergährbaren Kohlehydraten der Nährlösung in dem Zeitpunkt, von welchem ab mehr schwierig diosmirende Kohlehydrate als leicht diosmirende vergohren werden, grösser bei Hefen mit dichterer Zellmembran als bei solchen mit grösserem Durchlässigkeitsvermögen. Bei der Vergährung von leicht und schwierig diosmirenden Kohlehydraten nebeneinander hemmt das schwieriger diosmirende die Vergährung des leichter diosmirenden und zwar um so mehr, je mehr der osmotische Druckantheil des schwieriger diosmirenden den des leicht diffundirenden Kohlehydrates übertrifft. (Vgl. C. Bakt. 1896, 321.)

Zur Herstellung von Presshefe werden nach L. Sexauer (D. R. P. Nr. 87 333) Melassen, Rübensäfte, Syrupe u. dgl. mit einer anorganischen Säure (Schwefel-, Salz-, Phosphor-, Schwefligsäure oder einem Salze derselben unter Beigabe einer stärkeren Säure) oder mit einer organischen Säure (Citronen-, Wein-, Oxalsäure u. dgl., mit Ausnahme der Milchsäure) gekocht, um Gährung störende Stoffe zu beseitigen, darauf mit heissem Wasser auf 1,083 spec. Gew. verdünnt und auf eine Acidität von 1 cc Normal-Natronlauge (auf 20 cc Flüssigkeit) mittels genannter

Säuren gebracht; bei Benutzung von Säuren, welche die Hefe schädlich beeinflussen könnten, wie Salz- und Oxalsäure, wird etwas weniger, bei Verwendung organischer Säuren, wie der Wein- und Citronensäure, etwas mehr Säure genommen. Wird Oxalsäure zur Ansäuerung verwendet, so ist zu bemerken, dass dieselbe durch Zusatz einer Kalkverbindung gefällt und herausgeschafft werden muss. Um eine möglichst klare Würze zu ziehen, werden indifferente Stoffe, wie Häcksel, Getreidehülsen u. dgl., und, wenn nöthig, proteïnhaltige Substanzen für die bessere Vermehrung der Hefe zugesetzt und dieses Gemisch heiss filtrirt mittels Läuterbottich, Filterpresse oder sonstiger Klärvorrichtung. Die sodann gekühlte Würze wird mit obergähriger Presshefe angestellt und durch Lufteinblasen oder mechanisches Rührwerk bei einer Temperatur von etwa 29° in Bewegung gehalten. Nach ungefähr 6 bis 8 Stunden, in denen das Hauptwachsthum bezw. die Vermehrung der Hefezellen vollendet ist, wird die Durchlüftung bezw. das Rührwerk angehalten, die Hefe sinkt als Schlamm zu Boden und die darüber befindliche vergohrene Würze wird abgezogen, um auf Spiritus oder sonstwie technisch, z. B. auf Essig verarbeitet zu werden. — Der Hefeschlamm kommt sofort in eine geringe Menge schwachprocentiger Zuckerlösung zum völligen Auswachsen der Hefezellen und zur Entfernung der von der Melasse herrührenden unangenehmen Eigenschaften (Farbe, Geruch, Geschmack u. dgl.). Die Lösung besteht aus Rohrzucker, Invertzucker, Lävulose, Fruktose, Dextrose (Glucose oder Stärkezucker), Maltose, entweder rein oder in Gemischen, oder aber aus dem Verzuckerungsproduct, welches bei der Einwirkung von Diastase auf Stärkemehl bezw. auf stärkemehlhaltige Materialien, denen auch Nährsalze zugefügt werden können, erhalten werden; die Diastase kann auch durch diastasehaltige Körper, wie Darrmalz, Grünmalz, Koji u. s. w., oder deren wässerige Auszüge oder theilweise ersetzt werden. — Die nöthige Zuckermenge beträgt 2 bis 4 Proc. der angewendeten Gewichtsmenge Melasse. Damit wird eine etwa 2° Balling spindelnde Lösung bereitet, die beim Auswachsen bezw. Regeneriren der Hefezellen bis auf etwa 0° Balling vergährt. Die Dauer dieser Nachgährung hängt von der Temperatur, Concentration und Art der betreffenden Zuckerlösung ab. Man erkennt das Ende dieses Vorganges an dem Aufhören der Kohlensäureentwickelung, ferner daran, dass die gebildete Hefe nicht mehr gelblich und schaumig, sondern weiss, gleichmässig und fest zu Boden sinkt. Nach Abziehen der über der Hefe befindlichen alkoholhaltigen Flüssigkeit, die an Spiritus o. dgl. weiter zu verarbeiten ist, wird die producirte Hefe in gewöhnlicher Weise durch Spülen und Pressen gewonnen.

Zur Herstellung von Presshefe stellt Ch. Franzbecker (D. R. P. Nr. 87 966) Maische aus Malz, Roggen und Mais bei 31 bis 34° mit Hefe an. Während der Angährung wird die Maische durch eine geeignete Kühl- und Bewegungsvorrichtung in langsamer Bewegung gehalten. Die Dauer der Bewegung der Maische während der Angährung richtet sich nach der Gährungsfähigkeit derselben; bei leicht gährungsfähigen Maischen genügt eine Bewegungsdauer von $1^1/_2$ Stunden,

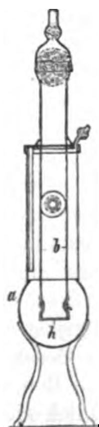
während bei schwer gährenden Maischen eine längere Zeit (bis zu 3 Stunden) erforderlich ist. Durch die Bewegung der Maische während der Angährung werden die gährungshemmenden Stoffe, insbesondere die Kohlensäure, künstlich entfernt, so dass sich die Hefenkügelchen freier und besser entwickeln können, was für den späteren Verlauf der Gährung von grosser Wichtigkeit ist. Hierbei kühlt sich die Maische bis auf 20 bis 22° ab. Die so behandelte Maische wird dann etwa 12 Stunden lang unberührt gelassen, wobei sie sich wieder auf 25 bis 27° erwärmt; hierauf erhält sie vor Abnahme des Hefenschaumes einen Zusatz von süsser Maische, welche zu diesem Zwecke aus 50 Proc. Malz und 50 Proc. Roggen hergestellt sein kann. Der Zusatz der süssen Maische, welche eine Temperatur von etwa 45° besitzt, erwärmt die Hauptmaische noch um etwa 2° und hat den Zweck, die Kohlensäureentwickelung zu vermehren und die Hefe besser an die Oberfläche zu treiben. Die Hefe wird alsdann in der üblichen Weise durch Abschöpfen und Absetzenlassen gewonnen. Die nach dem obigen Verfahren hergestellte Hefe ist sehr haltbar und triebkräftig und erhöht die Ausbeute von 11 Proc. Hefe auf 14 Proc. und von 26 Proc. auf etwa 32 Proc. Spiritus.

Zur Säuerung des Hefegutes versetzt es F. Lafar (C. Bakt. 1896) mit Reincultur einer ausgewählten Rasse von Milchsäurebakterien.

Milchsäuregährung bei der Herstellung von Kunsthefe wird nach G. Leichmann (C. Bakt. 1896, 281) vom Milchsäurebacillus, Bacillus lactis acidi verursacht.

Apparat zur Bestimmung der Reductionskraft von Hefen. Nach A. Nastükoff (D. R. P. Nr. 86446) wird Gefäss *a* (Fig. 178) mit einer Mischung einer Gährflüssigkeit von schwefelsaurer Magnesia und salpetrigsaurem Wismuthoxyd gefüllt. Die gleiche Mischung, jedoch ohne salpetrigsaures Wismuth, kommt in die Röhre *b*, welche unten durch eine Membran *h* thierischen Ursprungs geschlossen ist und in die Flüssigkeit des Gefässes *a* eintaucht. Die Flüssigkeit in *b* wird hierauf mit Hefe versetzt, bei der hierdurch eintretenden Gährung bildet sich in der Röhre *b* durch Reduction aus der schwefelsauren Magnesia Schwefelmagnesium. Gleichzeitig tritt aus dem Gefäss *a* nach und nach, ohne dass die Gährthätigkeit beeinflusst wird, eine gewisse Menge von salpetrigsaurem Wismuth in die Röhre *b* über und bewirkt dort die Abscheidung von Schwefelwismuth. Aus der Menge des Schwefelwismuthniederschlages oder aus dem Färbungsgrad des Filtrates wird alsdann die Reductionskraft der zur Einleitung der Gährung benutzten Hefe bestimmt.

Fig. 178.



Gährvermögen und Gährkraft der Hefe bespricht E. Duclaux (Ann. Pasteur 1866, 177); er hält die Ansichten Pasteur's auch jetzt noch für richtig. (Vgl. Z. Spirit. 1896, 296.)

Untersuchung von Presshefe. Nach N. Wender (Z. Nahrung. 1896, 207) soll gute frische Hefe folgenden Bedingungen entsprechen: Dieselbe soll eine homogene, halbtrockene, nicht klebrig oder schmierig sich anzufühlende, teigartige Masse von zart graugelber bis gelber Farbe bilden und einen angenehmen, schwach säuerlichen, obstartigen Geruch besitzen. Frische Hefe soll nur schwach sauer reagiren und in Wasser gebracht, sofort zerfallen. Auf einer Glasplatte mit wenig Wasser verrührt, muss dieselbe eine vollkommen gleichmässige, zarte Emulsion bilden, die keine Nudelbildung zeigt. Der Feuchtigkeitsgehalt guter Presshefe beträgt durchschnittlich 74 bis 75 Proc.; die Gährkraft (Meissl) darf nicht unter 70 Proc. sinken. Unter dem Mikroskop sollen nur gesunde Hefezellen von vollem Aussehen, mit nahezu homogenem Inhalte und meist nur je einer Vacuole zu sehen sein. Todte Zellen lassen sich durch Färbung mit verschiedenen Farbstoffen nachweisen. Dieselben färben sich mit Anilinblau, Methylviolett oder Indigofarbstoff fast augenblicklich, so dass man sie von gesunden Zellen leicht unterscheiden kann. Abgestorbene Zellen nehmen überdies mit Jod, in Folge ihres Glycogengehaltes, eine rothbraune Farbe an, während frische, lebende Zellen sich nur gelb färben. — Mitunter kommt es vor, dass eine Hefe allen Bedingungen, die man an gutes Product stellt, vollkommen entspricht, bis auf die Farbe. Es ist diese Abnormität meist auf Betriebsstörungen zurückzuführen, die sich beseitigen lassen. Sehr häufig nimmt die Hefe eine ins bläuliche spielende Färbung an — das Blauwerden — was früher meist auf einen Eisengehalt des Wassers, sowie auf die Verwendung eiserner Kühlschiffe und Vormaischbottiche zurückgeführt wurde. Wenn auch zugegeben werden muss, dass der Eisengehalt eine Blaufärbung in gewissen Fällen bewirken kann, so haben doch neuere Beobachtungen ergeben, dass es sich zumeist um eine Infection handelt und dass hierbei Bakterien gewiss im Spiele sind. Durch sorgfältige Arbeit lassen sich jedoch beide Ursachen der Blaufärbung beseitigen.

Wein.

Analysen von 1895er Rheingauer Mosten hat P. Kulisch (Weinbau 1895, 451) in grosser Anzahl ausgeführt. Bei nachfolgender Zusammenstellung (S. 879) der 1893er und 1895er Moste aus denselben Weinbergen sind allererste Lagen ausser Berücksichtigung geblieben, weil für diese die Ueberlegenheit der 1893er wohl kaum noch einem Zweifel begegnet. Ganz geringe Lagen sind leider nur wenig vertreten, so dass das Gesammtbild etwas zu ungünstig für den 1895er wird.

Bemerkenswerth ist, dass die Säuregehalte i. J. 1895 allgemein erheblich niedriger waren als 1893.

Analysen von 1896er Rheingauer Mosten desselben (Weinbau 1896, 432); der Wein wird selbst die 94er und 91er kaum erreichen.

Gemarkung	Lage	1893 Mostgewicht nach Oechsle bei 15°	1893 Säure Proc.	1895 Mostgewicht nach Oechsle bei 15°	1895 Säure Proc.
Geisenheim	Kies	93,9	8,8	83,5	5,2
„	Hoherech	94,0	8,6	91,4	5,9
„	Begt	118,8	8,3	93,7	5,2
„	Schorchen	86,7	7,8	92,0	5,1
„	Fuchsberg	109,5	10,9	91,8	5,9
„	„	77,5	10,9	89,3	5,8
Eibingen	Dechaney	80,9	10,3	91,5	7,8
„	„	72,0	12,1	87,3	5,6
Rüdesheim	Gessel	91,3	8,5	85,5	5,5
„	Wallmachsberg	96,0	7,4	87,3	5,3
„	Wilgert	92,6	6,7	83,4	6,1
„	„	91,3	5,5	86,2	5,8
Mittelheim	Neuberg	95,0	7,4	89,2	5,5
Winkel	Hasensprung	83,7	9,6	87,3	5,6
Oestrich	Eiserweg	133,0	7,8	89,4	5,9
„	Doosberg	123,7	8,7	94,1	4,9
Hallgarten	Schönhell	116,3	8,8	90,1	5,6
Johannisberg	Kerzenstück	96,5	9,7	78,0	5,4

Säureverbrauch der Hefen. Nach J. Schukow (C. Bakt. 1896, 601) sind die Hefen befähigt, Weinsäure, Citronensäure, Apfelsäure und Bernsteinsäure aufzunehmen und zu verbrauchen. — Müller-Thurgau (das. S. 707) macht Bemerkungen dazu.

Anwendung von Reinhefen in der Weinbereitung beschreibt Müller-Thurgau (Weinbau 1896 Nr. 40).

Weingährung. Nach Rietsch u. Herselin (C. r. 1895, 378) ist das Lüften der Moste besonders in warmen Gegenden empfehlenswerth.

Lösliches Ferment im Wein wird nach G. Tolomei (Atti Lincei 1896, 52) von Saccharomyces ellipsoïdeus erzeugt und bewirkt, wenn die Wirkung des letzteren mit dem Aufhören der Gährung ihr Ende erreicht hat, die weiteren Veränderungen im alternden Weine, nämlich die Abscheidung gährender Stoffe und die Veresterung des Alkohols. Es entsteht auch aus den Hefezellen, während diese unter reiner Zuckerlösung völlig unthätig sind, und findet sich darum auch schon in den reifen Trauben neben den auf diesen vorhandenen Hefezellen vor, mit deren Entwickelung es im Most sich um so stärker vermehrt, je lebhafter die Gährung ist. Seine Wirkung auf Wein, die Erzeugung der Blume und des eigenartigen Geschmackes alter Weine, wird durch Anwesenheit von Sauerstoff und durch Belichtung beschleunigt.

Infectionskrankheiten des Weines bespricht J. Behrens (C. Bakt. 1896, 213).

Einfluss geschwefelter Fässer auf den Wein. Nach W. Fresenius (F. Lebensm. 1896, Sonderabdr.) soll man Fässer nicht

durch so lange Zeit hindurch immer wieder schwefeln und dann ohne weiteres benutzen, da sie dadurch zwar vor dem Schimmeligwerden bewahrt bleiben, aber zur Lagerung von Wein ganz ungeeignet werden. Die Bildung der Schwefelsäure aus der Schwefligsäure dürfte durch das Zusammentreffen der Schwefligsäure mit der Luft in den Poren des Holzes besonders begünstigt sein. — Voraussichtlich wird aber durch diese Schwefelsäure das Holz auch angegriffen und zerstört werden.

Degorgirapparat von C. J. Wagner (D.R.P. Nr. 87 968), — desgl. von S. vom Hofe (D. R. P. Nr. 86 141).

Untersuchung und Beurtheilung von Süssweinen bespricht M. Barth (F. Lebensm. 1896, 20). Für die Zuckerbestimmung empfiehlt er das Verfahren von Soxhlet-Sachsse.

Abhängigkeit der Glycerinbildung von den Gährungsbedingungen bespricht kurz Kulisch (Z. angew. 1896, 418).

Griechische Süssweine untersuchte E. List (F. Lebensm. 1896, Sonderabdr.). Es muss an der Auffassung wie bisher auch in Zukunft festgehalten werden, dass wir als Süssweine bez. Medicinalweine nur concentrirte Weine gelten lassen. Nur dann wird es möglich werden, die fast unglaublichen Auswüchse des Handels zu beseitigen, die unter der stolzen Flagge „Medicinalweine“ segeln. (Vgl. Z. angew. 1896, 308.)

Weinuntersuchung. Nachweis von Alaun nach Georges (Bull. chim. 13, 692), — von Borsäure nach A. Villiers u. Fayolle (das. S. 874).

Bestimmung des Extractes von Most und Süssweinen, Würze und Bier. K. Windisch (Arb. Ges. 13, 77) zeigt, dass die bisherigen Bestimmungsmethoden nicht ganz richtig sind. Er hat auf neuen Untersuchungen beruhende Extracttabellen berechnet.

Vorschriften für die chemische Untersuchung des Weines. Auf Grund des § 12 des Gesetzes, betreffend den Verkehr mit Wein, weinhaltigen und weinähnlichen Getränken, vom 20. April 1892 (Reichs-Gesetzbl. S. 597) hat der Bundesrath in seiner Sitzung vom 11. d. M. eine Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weines festgestellt. (Z. angew. 1896, 498.)

Zur Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein destillirt H. Jay (Bull. chim. 13, 642) im Dampfstrome.

Bestimmung des Alkohols und Extractes im Weine auf optischem Wege nach E. Riegler (Z. anal. 1896, 27).

Tresterweine besprechen E. Späth und J. Thiel (Z. angew. 1896, 721). Trotz des Auspressens der Trauben bleibt immer noch eine keineswegs geringe Menge Most in den Trestern, besonders dann, wenn sehr reife oder gar schon etwas eingetrocknete Trauben auszupressen waren. Um diese werthvollen Bestandtheile noch aus den Trestern zu isoliren, lässt man entweder die Maischen vergähren und nimmt nach stattgehabter Gährung das Abpressen vor, da durch die Gährung eine grössere Menge der Zellen zerrissen oder doch stark

gelockert wird. Man versucht aber auch noch einen Theil des von den Trestern zurückgehaltenen Mostes dadurch zu gewinnen, dass man, nachdem von der Presse kein Most mehr abläuft, die Trester zerkleinert, mit Wasser übergiesst und von Neuem auspresst. Man erhält so einen Most, welcher 6 bis 8 Proc. Zucker enthält, da ein höherer Mostgehalt sich nur bei Verarbeitung sehr süsser Trauben vorfindet. Man lässt diesen Nachmost für sich allein vergähren und erhält hierdurch einen Wein, dessen Alkoholgehalt meist nur 3 bis 4 Proc. Alkohol beträgt und sich in Folge dessen durch eine besondere Haltbarkeit nicht auszeichnet; besonders im ersten Stadium seiner Entwickelung wird der Nachwein (Hansel, Sauer, vin piccolo) zufolge seines Reichthums an Kohlensäure als erfrischendes Getränk gerne getrunken; ferner wird der Hansel direct von den Trestern weg getrunken, nachdem er sich auf denselben geklärt hat; ein wiederholtes Abziehen wie überhaupt längere Aufbewahrung verträgt der Wein nicht oder nur schwer. Demnach muss Nachwein, der auf den Trestern vergährt und schliesslich gar so lange darauf bleibt, bis er sich geklärt hat, eine ganz andere Zusammensetzung zeigen, als der gleiche Wein, der durch Abpressen aus den mit Wasser übergossenen Trestern gewonnen wurde. Die eigentlichen als Tresterweine in Betracht kommenden Weine werden aber nach dem von Petiot angegebenen Verfahren gewonnen, welches eine Haltbarmachung der Tresterweine bezweckt und darauf beruht, dass die frischen Trester nach dem Auspressen der Maische sofort mit einer zur Herstellung von Tresterwein bestimmten Zuckerlösung übergossen werden; um die nöthige Menge von Extractstoffen aus den Trestern zu lösen, lässt man letztere mit der Zuckerlösung eine bestimmte Zeit lang gähren, dann wird abgepresst. — Auf den analytischen Theil der Arbeit sei verwiesen.

Kunstweinfabrikation mit Tamarinden. Ein Gutachten des österr. obersten Sanitätsraths (Oesterr. Sanitätsw. 8, 17) bestätigt, dass in manchen Gegenden Oesterreichs nicht nur aus Trockenbeeren minderwerthiger Art, sondern auch aus Tamarinden, Plattenseewein, Apfelmost und Zucker sog. Medicinaltokayer hergestellt und mit Vorliebe nach Deutschland verkauft wird, und zwar zum grössten Theil als Naturwein, nur selten als Kunstwein. Die Fälschung geht nach dem erwähnten Gutachten sogar so weit, dass irgend welcher Wein kaum zur Verwendung gelangt. Es haben sich vielmehr Producte gefunden, welche lediglich durch Vermischen einer sehr kleinen Menge Wein mit bedeutenden Mengen wässerigen Tamarindenextractes, Spiritus und Glycerin hergestellt werden.

Weinpflege besprach J. Nessler in der Berliner Gewerbeausstellung. Beim Füllen der Weine auf Flaschen ist zu bedenken, dass die Weine reif sein müssen (3jährig). Das Fass muss vor und während des Abziehens ruhig liegen, also gleich bei Ankunft der Zapfhahn eingeschlagen und der Spund gelockert werden. Der Wein muss erst wieder blank nach dem Transport geworden sein. Das Abfüllen muss möglichst ohne Luftzutritt (mit Schlauch oder Apparat) erfolgen

in gut gereinigte Flaschen. Dieselben sind so voll zu füllen, dass nach dem Zukorken keine Luftblase bleibt. Der Verschluss geschieht besser durch Hineinhalten des Flaschenkopfes in heisses Paraffin als durch Lacken. Nicht paraffinirte Flaschen sind liegend, paraffinirte stehend aufzubewahren, wobei sich der Vortheil ergibt, dass das „Depot" sich am Boden der Flasche ansetzt. Der Lagerkeller muss eine gleichmässige Temperatur halten.

Chemische Zusammensetzung von Säften verschiedener Stachel-, Johannis- und Erdbeersorten bestimmt A. Einecke (Landw. Vers. 48, 129). Stachelbeersaft hatte im Mittel 8,8, Johannisbeersaft 6 Proc. Zucker.

Statistik. Zuckern des Weines in Frankreich (vgl. J. 1895, 879). Verwendet wurden 253 957 hk Zucker, entsprechend 2 483 686 hl Wein. Ausserdem wurden i. J. 1895 1601 hk Zucker für Obstwein verwendet.

Weinproduction i. J. 1895 betrug nach Deutsch. Handelsarchiv (April 1896) nach Bull. statistique (Jan. 1896) im Vergleich zum Vorjahre in:

	1895	1894
Frankreich	26 687 600 hl	39 052 800 hl
Algerien	3 797 700	3 642 000
Tunis	179 800	178 900
Italien	21 343 400	24 500 000
Spanien	17 250 000	24 000 000
Portugal	1 995 000	1 500 000
den Azoren, Kanarischen Inseln, Madeira	210 000	120 000
Oesterreich	3 000 000	4 000 000
Ungarn	2 865 000	2 095 600
Deutschland	3 645 000	5 000 000

In den übrigen Ländern betrug die Weinernte i. J. 1895 im Vergleich zum Durchschnitt der vorhergehenden Jahre, und zwar in:

	1895	im Durchschnitt der vorhergehenden Jahre
Russland	720 000 hl	3 500 000 hl
Türkei und Cypern	2 400 000	1 800 000
Bulgarien	1 200 000	1 500 000
Serbien	800 000	1 800 000
Griechenland	1 600 000	1 300 000
Rumänien	3 120 000	1 100 000
der Schweiz	1 250 000	1 800 000
den Verein. Staaten von Amerika	850 000	950 000
Mexico	90 000	?
Argentinien	1 350 000	1 200 000
Chile	1 500 000	900 000
Brasilien	350 000	400 000
Kapland	110 000	92 000
Persien	27 000	29 000
Australien	150 000	120 000

In der Türkei mit Cypern, in Griechenland, Rumänien, Argentinien, Chile, Kapland und Australien wurde i. J. 1895 mehr, in Russland, Bulgarien, Serbien, der Schweiz, den Vereinigten Staaten von Amerika, Brasilien und Persien weniger Wein geerntet, als im Durchschnitt der vorhergehenden Jahre. (Vgl. J. 1895, 878.)

Nach neueren Mittheilungen (Reichsanz. 1896 Nr. 306) wurde in Italien i. J. 1895 aber 24 245 836 hl, i. J. 1896 nur 21 373 092 hl Wein gewonnen.

Bier.

Die Gersten der Jahre 1893 und 1894 untersuchte E. Prior (B. Brauer. 1896, 49), desgl. die von 1895 und 1896 (das. S. 433 u. 614). — Gersten des Jahres 1896 bespricht Aubry (Z. Brauw. 1896, 529 u. 682), desgl. F. Hoffmann (W. Brauer. 1896, 966).

Einfluss der Kalidüngung auf die Beschaffenheit der Braugerste bespricht Th. Remy (W. Brauer. 1896, 1037). — Ueber Gerstenanbauversuche berichtet C. v. Eckenbrecher (W. Brauer. 1896, 397).

Einkauf von Gerste. Nach Schönfeld (W. Brauer. 1896, 966) kaufe man vor allem eine Gerste mit dünnen, feinen, vielfach gekräuselten Spelzen, mit vollem, gleichmässigem Korn und beachte dabei die Milde. Man lasse sich nicht durch die Farbe irre führen. Die hellen Gersten sind nicht immer die besten.

Mikroorganismen auf Getreide. Nach F. Hoffmann (W. Brauer. 1896, 1153) enthielt 1 g Getreide bis 11 Millionen Bakterien. Geweichte keimende Gerste nach 6 Tagen untersucht enthielt in 0,1 g:

		Gesammtzahl	in Würze-gelatine	anaërob gewachsen
Nr. 1 gelüftet	oben	27 bis 28 Millionen	—	4000
	unten	220 Millionen	—	26 Millionen
Nr. 2 nicht gelüftet	oben	30 bis 40 Millionen	15 bis 16 Millionen	3 bis 5 Millionen
	unten	15 bis 20 Millionen	7 bis 8 Millionen	—

Bei der gelüfteten Gerste, also unter Bedingungen, wie sie ungefähr in der Mälzereipraxis stattfinden, tritt nach unten hin eine viel grössere Vermehrung von Bakterien auf als oben. Der Grund liegt darin, dass Wasser und Kohlensäure nach unten sinken und der Entwickelung von Bakterien förderlich sind, während oben in der Nähe der Oberfläche weniger Feuchtigkeit und Gegenwart von Luft die Entwickelung der Bakterien einschränken. Es ist auffallend, dass die Vermehrung der Bakterien in so hohem Maasse nach unten hin zunimmt. Hier wirkt jedenfalls nicht nur das allmählich nach unten hin sickernde Wasser, welches vom Athmungsprocess der Gerste herrührt, sondern auch die in dem Wasser zurückgehaltene Kohlensäure. Bei Gegenwart von grösseren Mengen Kohlensäure tritt aber wiederum eine geringere Vermehrungskraft ein, was sich aus Nr. 2 unten ergibt, wo die Anzahl der Bakterien am geringsten ist, obgleich hier doch reichlich Wasser vorhanden war. Die Anzahl der anaëroben Bakterien wächst, je mehr Wasser und Kohlensäure vorhanden ist. In Nr. 2 unten war dieselbe sehr gross; die quantitative Bestimmung gelang in diesem Falle nicht, weil die Gelatine sehr schnell verflüssigt wurde. Die Probe Nr. 2 roch im hohen Grade faulig, während Nr. 1 in den oberen Theilen einen normalen Geruch hatte.

Mikroskopische Untersuchung des gekeimten Gerstenkorns nach J. Grüss (W. Brauer. 1896, *730).

Veränderung des Fettes während der Keimung der Gerste untersuchte M. Wallerstein (F. Lebensm. 1896, 372). Fett wird in Glycerin und Fettsäuren gespalten, die Menge der flüchtigen Fettsäuren des Cholesterins und Lecithins wird vermehrt. Beim Weichen tritt nur ein Verbrauch an Fettsäuren ein, auf der Tenne folgt dann die Spaltung des Fettes und die Vermehrung des Cholesterins und Lecithins.

Weichen der Gerste. Nach Killmaier (Böhm. Bier. 1896) sind tiefe Quellstöcke unvortheilhaft, weil der Luftzutritt erschwert wird. Folgende Versuche zeigen den Unterschied zwischen dem proc. Wassergehalt der unteren und oberen Schicht nach 70stündiger Weiche:

	Obere Schichte	Untere Schichte
Hannagerste	50,20	66,10
„	51,40	64,00
„	47,60	59,32
Böhmische Gerste	52,39	65,35
„ „	55,91	68,40
„ „	58,40	70,60
Hannagerste vorjähriger Fechsung	59,60	72,80
„ „ „	59,85	73,91
Schlesische Gerste	53,40	69,45
„ „	50,30	68,90

Durch einen Versuch, welcher mehrmals in einem 4 m hohen Cylinder wiederholt wurde, konnte man den unteren Theil von dem oberen vollkommen abtrennen und die Unterschiede des Einweichens im Quellstocke und auf der Tenne bequem beobachten. Ausserdem wurde eine Gerste in einem steinernen Quellstocke in sehr dünner Schichte geweicht, so dass sie zeitweise mittels Maischkrücke bequem vom Boden durchmischt werden konnte, somit frische Luft zu derselben leicht Zutritt hatte. Die Ergebnisse dieser Versuche zeigt folgende Zusammenstellung: siehe Tabelle S. 885.

Demnach war die untere Hälfte im hohen Cylinder früher gargeweicht, als die obere; die Ursache hiervon scheint der Druck des Wassers zu sein. Weiter bemerkt man, dass die Keimungsenergie stark gelitten hat; der Brechhaufen kam später, die Auflösung trat ebenfalls verspätet ein, das fertige Malz war verhältnissmässig härter. Auffallend ist das Hektolitergewicht und der Mälzungsverlust. Die Würze war weit dunkler, extractärmer und der Maltosegehalt ein geringerer. Neben gutem Wasser zum Weichen der Gerste ist auch frische Luft nothwendig, und es wäre nur vortheilhaft, das bei Seite gestellte Maischscheit wieder hervorzusuchen, damit die Gerste während des Weichens bequem durch-

	Unterer Theil	Oberer Theil	Steinerner Quellstock
Die Gerste wurde gargeweicht in Stunden . .	76	82	83
Keimungsenergie . . . . Proc.	93	95	98
Nichtkeimende Körner . . . . „	7	5	2
Spitzte in Stunden	60	50	44
Auflösung am Tage	neunten	achten	siebenten
Glasige Körner . . . . Proc.	6	4	3
Härtliche „ . . . . „	6	5	2
Mürbe „ . . . . „	88	91	95
Blattkeimlänge + 1 . . . . „	4	3	2
„ — 1 . . . . „	6	12	11
„ — 3/4 . . . . „	50	61	77
„ — 2/3 . . . . „	30	15	7
„ — 1/2 . . . . „	2	2	1
„ — 1/4 . . . . „	1	2	1
Ungekeimte Körner überhaupt . . . . . „	7	5	3
Hektolitergewicht . . . . k	53	52,5	52
Mälzungsverlust . . . . Proc.	22,2	22,7	22,5
Würze läuterte ab	blank	sehr blank	sehr blank
Farbe nach der Wiener Congress-Methode . .	0,33	0,30	0,29
Extract des wasserfreien Malzes . . . Proc.	78,10	78,50	78,65
Maltose . . . . „	54,20	55,70	56,90
Verhältniss der Maltose zur Nichtmaltose . . 1 :	0,38	0,34	0,31

gemischt werden könnte. In der Praxis wird die gargeweichte Gerste in Kippwägen abgelassen und da pflegt die obere Schichte schon bei dem zweiten oder dritten Wagen mitgerissen und mit der unteren vermengt zu werden, in Folge dessen man auf dem Haufen keinen auffallenden Unterschied bemerkt, in der Wirklichkeit jedoch die Körner mit grösserer Feuchtigkeit doch noch früher brechen. Aehnlich sind auch bei der alten Weichart die unteren Schichten mit der oberen hinreichend durchgemischt, und weil die Quellstöcke nicht so tief zu sein pflegen, sind auch die Unterschiede nicht so gross, da man die Gersteschichten doch so ziemlich durchmischt, dass man gleichmässige Garweiche erzielt. — Zu Versuchen, wie begierig und wieviel Wasser die Gerste aufnimmt und wie sie dasselbe wieder auf der Tenne und Schwelke und durch die Verdunstung verliert, dienten drei Arten Gerste, welche in hartem, weichem und durch Schwefligäure angesäuertem Wasser geweicht wurden.

Gerste, die in hartem Wasser (7° R.) geweicht war

I	65 k schwer mit . .	12,20	Proc. Wassergehalt
II	69 k „ „ . .	14,35	„ „
III	72 k „ „ . .	13,50	„ „

	I	II	III
nach 24 Stunden	37,80	39,20	36,00
„ 48 „	42,70	44,15	45,60
„ 72 „	54,00	55,08	57,80
„ 82 „	gargew.	58,40	gargew.
	„	gargew.	„

Nach dem Garweichen hatte die Gerste Wassergehalt:

	I	II	III
nach 24 Stunden	47,80	49,20	46,00
„ 2 Tagen	45,60	46,31	44,50
„ 3 „	45,00	44,20	43,00
„ 4 „	49,50	48,50	42,20
„ 5 „	47,10	50,56	46,40
„ 6 „	52,00	47,41	49,30
„ 7 „	50,35	47,00	49,00
„ 8 „	47,40	46,90	48,10
Das Malz auf die Schwelke gebracht:			
nach 9 Tagen	42,90	45,10	46,35
„ 10 „	39,30	42,90	44,20
„ 11 „ . . .	aufgetrag.	aufgetrag.	42,00 aufgetrag.

Die Gerste, geweicht in weichem Wasser, nahm Wasser auf (sammt eigener Feuchtigkeit):

	I	II	III
nach 24 Stunden	39,20	40,80	42,00
„ 48 „	42,10	46,60	48,50
„ 72 „	59,30	61,80	63,10
Nach dem Garweichen hatte sie (auf der Tenne) Wassergehalt:			
nach 24 Stunden	50,00	53,70	55,30
„ 2 Tagen	46,20	48,90	50,00
„ 3 „	44,00	47,20	46.20
„ 4 „	50,10	45,20	44,90
„ 5 „	49,30	47,90	49,40
„ 6 „	48,10	47,20	50,90
„ 7 „	48,00	46,10	48,20
„ 8 „	47,90	45,90	47,76
Das Malz, auf die Schwelke gebracht:			
nach 9 Tagen	41,10	42,20	43,29

Die Gerste, geweicht in angesäuertem Wasser, nahm Wasser auf (sammt der eigenen Feuchtigkeit):

	I	II	III
nach 24 Stunden	42,30	43,60	45,70
„ 48 „	51,40	55,70	59,10
„ 72 „	60,90	64,20	66,70
Nach dem Garweichen hatte sie Wassergehalt auf der Tenne:			
nach 24 Stunden	51,30	56,00	52,40
„ 2 Tagen	46,10	50,25	49,36
„ 3 „	42,30	44,30	46,70
„ 4 „	46,50	45,09	47,90
„ 5 „	48,90	46,90	49,80
„ 6 „	46,70	44,50	47,20
„ 7 „	42,30	43,80	45,00
Das Malz, auf die Schwelke gebracht:			
nach 8 Tagen	40,00	42,30	44,51
„ 9 „	39,30	41,20	41,90

Die schwerere Gerste nimmt somit in gleicher Zeit mehr Wasser auf, als die leichte; es hat schwerere Gerste (kiesige ausgenommen) mehr Stärkesubstanz absorbirt, also mehr Wasser, und dann ist die Hülse verhältnissmässig dünner, sonach poröser. Trotzdem wurde die leichtere

Gerste früher gargeweicht. In hartem Wasser bedurfte die Gerste zum Garweichen 14 Stunden länger, als in weichem. Angesäuertes Wasser nahm die Gerste in den ersten 24 Stunden sehr begierig auf und hatte im Verlaufe von 48 Stunden fast so viel Feuchtigkeit, als die im harten Wasser 72 Stunden geweichte Gerste. Im angesäuerten Wasser war die Gerste um 10 Stunden früher gargeweicht, als die in hartem. — Die grösste Feuchtigkeitsabnahme durch den Keimungs- und Verdunstungsprocess zeigte sich in den ersten 24 Stunden, da die Keimungsenergie im Korne noch nicht geweckt ist, sobald jedoch das Korn zu spitzen beginnt, was gewöhnlich in 48 Stunden, ja früher, eintritt, ist dies ein Zeichen, dass der Embryo zum Leben erweckt ist. Die verhältnissmässig geringe Feuchtigkeitsabnahme erklärt sich daraus, dass, sobald das Korn zu keimen anfängt, dasselbe die eigene Feuchtigkeit bindet und durch die Keime und Poren die für das Wachsthum nöthige Feuchtigkeit aus der Luft aufnimmt, so dass die Feuchtigkeit im Ganzen nur wenig abnimmt. Deshalb ist es auch wichtig, dass die Luft in der Tenne möglichst mit Wasserdämpfen gesättigt sei. Die im angesäuerten Wasser geweichte Gerste spitzte zuerst, ihr Wuchs war ein weit üppigerer, und die Feuchtigkeit nahm verhältnissmässig mehr ab. Eine vollständige Auflösung des Malzkornes ist nur durch angemessenes Sprengen und Garweichen zu erzielen. Die Gerste, welche beim Ausweichen mehr Wasser hat, spitzt bedeutend später und beträgt der Unterschied 24 und mehr Stunden; denn solche Gerste spitzt erst dann, wenn sie soviel Wasser verloren hat, dass die verbleibende Feuchtigkeit zum Erwecken der Lebensthätigkeit des Embryo hinreicht. Die weniger geweichte Gerste spitzt zwar früher, gibt man ihr aber zur gehörigen Zeit durch angemessenes Sprengen die nothwendige Feuchte, so leidet bald ihr Wuchs, und zwar schon am 4. oder 5. Tage, und falls sie dann noch nicht die entsprechende Feuchtigkeit erhält, fangen vorerst die Wurzelkeime zu welken an und der Blattkeim verkümmert; hierdurch erzielt man grösstentheils hartes Malz. Die Folge hiervon ist, dass die Würze schwierig vom Bottich geht, dass die Biere weit weniger vergähren, während man bei entsprechend geweichtem, zur gehörigen Zeit gesprengtem Malze eine bessere Auflösung erzielt, die Würze vom Bottich rasch abläutert und die Biere stärker vergähren. Die Art, wie man die Gerste weicht, hat einen bedeutenden Einfluss auf die Farbe des Malzes. Weiches und angesäuertes Wasser entfärben die Gerste viel mehr, als ein hartes Wasser. Die aus in weichem oder angesäuertem Wasser geweichter Gerste erzeugten Malze geben eine Würze von grünlichem Anflug, wogegen der Farbenton der Würze, welche aus in hartem, besonders eisenhaltigem Wasser geweichten Gersten stammt, ein mehr gelblicher ist. Eine Würze mit grünlichem Farbenton entspricht eher der blassen Farbe, welche das Publikum verlangt, als eine Würze mit gelblichem Farbenton. Es ist die Erzeugung vollkommen blasser Malze zuerst von der Gerste abhängig; einen bedeutenden Einfluss auf das Entfärben hat das Wasser, häufiges Wechseln, wie auch der Wärmegrad desselben; man

erzielt ein um so grösseres Entfärben der Spelzen, je wärmer das Wasser ist. Angemessene Ansäuerung des Weichwassers hat eine ausgezeichnete Wirkung. Ein wärmeres Wasser entfärbt zwar die Gerste mehr, doch muss man da auch das Verhältniss der einmal durch kaltes, dann durch warmes Wasser ausgelaugten Stoffe in Betracht ziehen, und je nachdem zum Weichen hartes, weiches oder angesäuertes Wasser benutzt wurde. Durch das Weichen der Gerste (I, II) entstandene Verluste:

a) In hartem Wasser:

Bei 5° warmem Wasser zeigten sich 2,1 Proc. Verlust (organ. Stoffe 1,12 Proc., unorgan. 0,98 Proc.); bei 15° warmem Wasser zeigten sich 3,18 Proc. Verlust (organ. Stoffe 2,00 Proc., unorgan. 1,18 Proc.).

b) In weichem Wasser (III, IV):

Bei Wasser von 5° Wärme 4,89 Proc. Verlust (organ. Stoffe 3,92 Proc., unorgan. 0,97 Proc.); bei Wasser von 15° Wärme 5,49 Proc. Verlust (organ. Stoffe 4,35 Proc., unorgan. 1,14 Proc.).

c) In angesäuertem Wasser (V, VI):

Bei Wasser von 5° Wärme zeigten sich 5,25 Proc. Verlust (organ. Stoffe 3,92 Proc., unorgan. Stoffe 1,33 Proc.); bei Wasser von 15° 6,00 Proc. Verlust (organ. Stoffe 4,45 Proc., unorgan. Stoffe 1,55 Proc.).

Aus dieser Uebersicht geht hervor, dass das weiche Wasser viel mehr Stoffe auslaugte als das harte; bei dem angesäuerten Wasser ist der Unterschied noch auffallender. Aber auch die Temperatur wirkt bedeutend auf das Auslaugen ein; je wärmer das Wasser war, desto mehr Stoffe wurden ausgelaugt; von unorganischen oder Mineralstoffen wurden durch das Weichen in warmem Wasser verhältnissmässig mehr ausgelaugt, als durch das Weichen in kaltem Wasser. Die grösste Menge organischer Stoffe wurde durch das Weichen mit angesäuertem, 15° warmem Wasser, die kleinste Menge durch hartes Wasser ausgelaugt. Diese Unterschiede veranlassten eine vollständige Analyse aller Malze, welche auf einer Darre nacheinander bei gleicher Temperatur abgedarrt wurden:

Analysen des Malzes aus gleicher, in kaltem und warmem Wasser (I, II), in weichem (III, IV) und angesäuertem Wasser (V, VI) geweichter Gerste.

	I	II	III	IV	V	VI
Chemische Analyse:						
Extractgehalt in Malz . . . Proc.	73,64	73,49	73,34	74,09	73,61	73,87
Extract in der Trockensubstanz „	78,09	78,20	78,19	78,49	78,39	78,50
Wassergehalt . . . . „	5,70	5,90	6,20	5,60	6,10	5,90
Maltose . . . . „	54,90	55,00	56,30	57,00	57,35	57,80
Nichtmaltose . . . . „	18,74	17,49	17,09	17,04	16,26	16,07
Zucker : Nichtzucker 1:	0,36	0,32	0,30	0,30	0,28	0,28
Verzuckerungszeit . . . . Min.	15	12	14	10	10	10
Acidität . . . . Proc.	2,4	2,6	2,5	2,8	3,0	3,5
Milchsäure . . . . „	0,216	0,234	0,225	0,252	0,270	0,315
Mechanische Analyse:						
Hektolitergewicht . . . . k	56,3	56,0	55,3	54,9	54,8	54,0
1000 Körner wogen . . . . . . g	35,2	35,1	35,3	35,0	35,0	34,6
Glasige Körner . . . . . . Proc.	2	2	1	0	1	0
Härtliche „ . . . . . . „	6	6	5	5	4	3
Mürbe „ . . . . . . „	92	92	94	95	95	97

Daraus geht hervor, dass das angesäuerte Wasser besser wirkt, als das weiche; bedeutende Unterschiede finden sich namentlich zwischen diesem und hartem Wasser. Weiches, angesäuertes Wasser ist das günstigste für das Mälzen, trotzdem dasselbe dem Malze mehr Stoffe entnimmt; die Malze sind aber weit besser. Daraus folgt, dass das Wasser einen grossen Einfluss auf die Zusammensetzung des Malzes, somit auch auf den Charakter des Bieres ausübt. Die aus den mit weichem Wasser erzeugten Malzen gebrauten Biere sind süffiger und wohlschmeckender als Biere, die aus Malzen stammen, welche mit hartem Wasser erzeugt wurden.

Einfluss des Weichwassers auf den Weichprocess und die Beschaffenheit des Malzes. Nach L. Vandam (Bull. l'ecole de brass. Louvain 1, 129) ist der Luftgehalt des Weichwassers von grosser Bedeutung für die Diastasebildung; künstliche Lüftung ist zu empfehlen. Die Menge der gelösten Stoffe wächst mit der Wassermenge. Je 500 g Gerste wurden eingeweicht 1. in 500 cc Wasser, das nicht erneuert wurde, 2. in 1000 cc Wasser, 4mal erneuert, 3. in 500 cc Wasser, 8mal erneuert. Die hierbei ausgezogenen Mengen Gerstensubstanz verhielten sich wie 1 : 1,28 : 1,44. — Trotzdem ist die Anwendung einer kleinen Menge Wasser zum Weichen nicht empfehlenswerth, weil die Gerste alsdann zu lange im Weichstock verweilen müsste, in Folge dessen zweifellos säuern würde, was der Güte des Malzes entschieden abträglich wäre. Zudem würden die gebildeten Säuren viel mehr Substanz aus der Gerste auslaugen, als dies grössere Weichwassermengen zu thun im Stande wären. Ein Wechsel des Weichwassers ist daher nur empfehlenswerth. — Vandam benutzte neben destillirtem Wasser noch ein hartes und ein sog. weiches Wasser, die folgende Zusammensetzung hatten (g in 1 hl):

	Weiches Wasser	Hartes Wasser
Chlornatrium	12,0	11,5
Salpetersaures Natrium	1,1	15,0
Schwefelsaures Natrium	23,8	25,0
Kohlensaures Natrium	11,8	—
Schwefelsaurer Kalk	—	150,0
Kohlensaurer Kalk	7,7	—
Schwefelsaure Magnesia	—	10,0
Kohlensaure Magnesia	5,4	38,0
Thonerde	5,0	2,7
	66,8	252,2

In je 1 *l* dieser Wässer wurde je 1 k derselben Gerste bei 8° 70 Stunden eingeweicht. Nach der 16. und 38. Stunde wurde das Wasser erneuert. Dann wurde die geweichte Gerste den Regeln der Praxis entsprechend dem Keimprocess unterworfen. Am 5. Tage hatten von Malz 1 (destillirtes Wasser) 3 Proc., von Malz 2 (weiches Wasser) 5 Proc., von Malz 3 (hartes Wasser) 7 Proc. nicht gekeimt. Am 11. Tage wurden

die Malze den Regeln der Praxis entsprechend abgedarrt. Die Versuchsergebnisse waren folgende:

Weichgut Nr. 1 (destillirtes Wasser)	enthielt	36,6	Proc.	Wasser,
„ „ 2 (weiches Wasser)	„	34,0	„	„
„ „ 3 (hartes Wasser)	„	33,5	„	„

Die Gerste hatte also vom destillirten Wasser am meisten aufgenommen, vom weichen etwas mehr als vom harten. Der Weichprocess verläuft also in hartem Wasser etwas langsamer, was aber praktisch um so weniger ins Gewicht fällt, als das Keimgut auf der Tenne noch gespritzt werden kann. (Vgl. W. Brauer. 1896, 328). — Man hat öfter gemeint, ein hartes Wasser sei zum Weichen empfehlenswerther, weil die Kalkverbindungen des Wassers die Phosphate des Gerstenkornes unlöslich machten und so vor dem Ausgelaugtwerden schützen. Dieser Umstand ist völlig bedeutungslos. Im Mittel enthält die Gerste 1 Proc. Phosphorsäure, in 1 hk Gerste ist also 1 k Phosphorsäure enthalten. Zur unlöslichen Abscheidung von 1 k Phosphorsäure als unlöslicher phosphorsaurer Kalk bedarf es aber etwa 2 k (2,081) Gyps; 100 k Gerste nehmen ungefähr 50 k Wasser auf. Diese 50 k Wasser müssten demnach 2 k Gyps enthalten, d. h. das Wasser müsste im Hektoliter 4 k Gyps enthalten. Selbst bei sehr harten Wässern geht aber der Gypsgehalt niemals über 200 g hinaus. Unter diesen Umständen kann also im äussersten Falle nur $^1/_{20}$ der Phosphorsäure unlöslich abgeschieden werden; die Härte des Wassers hat daher auf die Auslaugung der Phosphorsäure so gut wie keinen praktischen Einfluss. — Eine andere Frage war die: Entzieht ein weiches Wasser der Gerste mehr Stoffe als ein hartes, und wie ist das Verhältniss des organischen zum unorganischen Antheile der ausgezogenen Substanz? Die nach dieser Richtung hin angestellten Versuche hatten folgendes Ergebniss:

100 g Gerstentrockensubstanz hatten verloren:

	Insgesammt	Mineral-Substanz	Organische Substanz
	g	g	g
I. (Destillirtes Wasser)	3,56	1,053	2,507
II. (Weiches Wasser)	5,12	1,010	4,110
III. (Hartes Wasser)	2,52	1,117	1,403

Hiernach hatte also das weiche Wasser die doppelte Menge Substanz aus dem Gerstenkorn ausgelaugt als das harte und das destillirte Wasser ungefähr die $1^1/_2$fache Menge. Ein hartes Wasser ist also zum Weichen vortheilhafter als ein weiches. Darauf, ob ein Wasser mehr oder weniger organische, insbesondere Stickstoffsubstanzen der Gerste entzieht, will Vandam in Anbetracht der verhältnissmässig grossen Mengen, die noch in dem Korn verbleiben, keinen grossen Werth legen. — Die Analyse der drei Malze hatte folgendes Ergebniss: 100 g Malztrockensubstanz lieferten:

	I	II	III
Kaltwasserextract	21,54	20,55	19,74
Vorgebildeten Zucker	18,84	16,79	16,24
Warmwasserextract	69,43	69,25	69,20
Gesammtmaltose	41,57	41,64	32,55
Gesammtdextrin	8,00	6,03	14,26
Säure	0,264	0,258	0,258
Stickstoff, in der Wärme löslich .	4,440	4,855	4,428
„ „ „ Kälte „ .	1,691	2,744	2,531

Darnach sind die Mineralbestandtheile des Wassers auf die in der Kälte löslichen Malzextractivstoffe sowie auf die vorgebildeten Zucker von Einfluss. Die Salze, insbesondere das Kochsalz, verzögern die Keimung, was Hand in Hand geht mit einer geringeren diastatischen Wirkung und demgemäss einer geringeren Zuckerbildung. Die Wirkung der Mineralbestandtheile des Weichwassers auf den Charakter des Malzes zeigt sich noch deutlicher in der Zusammensetzung des Heisswasserextractes, insbesondere in dem Verhältniss von Maltose zu Dextrin. Dieses ist bei

Wasser Nr. 1 wie 5,0 Maltose : 1 Dextrin
„ „ 2 „ 7,0 „ : 1 „
„ „ 3 „ 2,3 „ : 1 „

Einfluss von hartem Wasser auf den Mälzungsprocess. Nach S. Felix (Allg. Brauerzg. 1896, 1357) liessen sich Malze (A, B), hergestellt mit einem Betriebswasser, welches im Liter 2,123 g Gyps enthielt, sehr schlecht verarbeiten, Malz (C) mit einem Wasser, welches 0,461 g Gyps enthielt, aber vorzüglich; Analysen ergaben:

		A	B	C
Extract	Proc.	71,23	73,01	75,13
Extract-Trockensubstanz . . .	„	76,30	77,01	78,08
Gesammtzucker zu Nichtzucker		1:0,45	1:0,37	1:0,33
Verzuckerungszeit	Min.	45	45	20
Beschaffenheit der Würze . .		opalisirend	klar	klar
Geruch der Würze		nicht gut	aromatisch	aromatisch
Farbentiefe der Würze . . .	Proc.	0,4	0,4	0,4
Glasige Körner	„	3,50	2,00	—
Weisse harte Körner	„	27,00	10,50	6,00
Braune mehlige Körner . . .	„	4,00	4,50	3,00
Weisse mehlige Körner . . .	„	65,50	83,00	91,00
Hektolitergewicht	k	56,00	52,50	50,00

Demnach hatte Malz B trotz seines übermässigen Gewächses höheren Extractgehalt wie A, während C bei normalem Gewächs noch entsprechend höhere Ausbeute aufweist. Die mit dem sehr harten Wasser erzeugten Malze A und B haben bei gleicher Farbentiefe von 0,4 wie C eine um 25 Minuten längere Verzuckerungsdauer wie letzteres, und bei B ist das schon günstigere Zuckerverhältniss von 1:0,37 gegen 1:0,45 auf die entsprechend lange Führung dieses Malzes zurückzuführen. Bei C ist trotz normalem Gewächs in dieser Richtung noch eine Besserung einge-

treten. Von besonderer Wichtigkeit war die Verschiedenartigkeit in der Abläuterung, bei welcher die Würze des Malzes A als opalisirend, die der Malze B und C als klar beurtheilt werden konnten. Malz A besitzt bei 3,5 Proc. glasigen und 4 Proc. braun-mehligen Körnern die ganz abnorme Menge von 27 Proc. weiss-harten (auf der Tenne nicht oder unvollkommen gelösten, auf der Darre erhärteten) Körnern, während von diesen das Malz B 10,50 Proc. besitzt, was gleichfalls für ein gutes Malz noch zu viel ist. Bei nur 6 Proc. weiss-harten Körnern des Malzes C ist dieses nach den sonstigen günstigen weiteren Befunden und dem normalen Verhalten beim Maischen als ein in seiner Qualität allen Anforderungen entsprechendes Product zu bezeichnen. Die Bestimmungen der Stickstoffsubstanzen ergaben auf Trockensubstanz berechnet für die Malze (Proc.):

	A	B	C
Gesammtstickstoff	1,784	1,587	1,505
davon entfallen auf			
Unlösliche Stickstoffsubstanzen .	1,447	1,250	1,127
Lösliches, coagulirbares Eiweiss	0,023	0,024	0,029
Pepton	0,089	0,103	0,087
Amide, Amidosäuren u. dgl. . .	0,225	0,210	0,262

Darnach enthält das Malz C den niedrigsten Gehalt an Gesammt- und unlöslichem Stickstoff, trotzdem aber die höchsten Mengen an löslichem Eiweiss und Amidostickstoffverbindungen. Da eine solche verschiedenartige Vertheilung der Stickstoffverbindungen eintrat, namentlich ein so wesentlich hoher Procentsatz des Stickstoffes in unlöslicher Form bei den Malzen A und B sich vorfand und dies durch die chemische Zusammensetzung des zur Malzbereitung verwendeten Wassers bedingt worden ist, so waren auch Differenzen in der Zusammensetzung der Aschenbestandtheile dieser drei Malze zu erwarten. Auf Trockensubstanz berechnet (Proc.):

	A	B	C
Mineralbestandtheile	2,31	2,35	2,41
Diese enthalten:			
Kieselsäure	24,94	28,40	29,24
Phosphorsäure	37,30	41,46	38,15
Schwefelsäure	0,98	0,41	0.39
Chlor	0,22	0,31	0,25
Eisenoxyd und Thonerde . . .	2,19	2,11	1,53
Kalk	6,48	5,94	5,76
Magnesia	10,43	6,77	7,64
Kali	16,43	15,02	14,10
Natron	0,74	1,12	1,71

Phosphorsäure in Gerste und Malz. A. Fernbach (J. Feder. Brew. 1896, 128) bestimmte die Phosphorsäure in verschiedenen Proben Gerste und den daraus hergestellten Malzen (ber. als wasserfrei):

Herkunft der Gerste	Gerste			Malz			
	Malzausbeute aus der Gerste	Gesammt-Phosphorsäure g im k	Lösliche Phosphorsäure in der Gerste g im k	Gesammtphosphorsäure in Malz g im k	Gesammtphosphorsäure bezogen auf die Gerste g im k	Lösliche Phosphorsäure in Malz g im k	Lösliche Phosphorsäure bezogen auf die Gerste g im k
Gerste von Gannat (Mittelfrankreich)	95,74	9,66	4,44	8,46	8,10	6,87	6,56
Pfälzer Gerste	79,08	9,54	6,35	8,84	6,99	6,86	5,42
Gerste von Vienne (Mittelfrankreich)	89,34	7,79	4,28	9,24	8,25	7,04	6,29
Gerste von Beauce . . .	84,37	8,85	2,89	8,97	7,57	7,13	6,02
„ „ „ . . .	86,48	7,99	7,76	9,20	7,95	7,66	6,62
Champagner-Gerste . . .	90,29	8,85	6,21	8,74	7,89	6,84	6,18
„ „ . . .	83,45	8,30	4,65	8,52	7,11	6,57	5,49
Belgische Chevalier-Gerste	90,41	10,86	6,54	9,63	8,71	8,47	7,66
„ „ „	87,69	10,86	6,54	8,84	7,75	8,26	7,24
Englische Gerste (Essex) .	92,42	8,70	5,89	7,54	6,97	7,47	6,90

Durch den Mälzungsprocess wird also ein Theil der Phosphorsäure in den wasserlöslichen Zustand übergeführt. Fernbach glaubt ferner durch Versuche (W. Brauer. 1896, 427) nachgewiesen zu haben, dass das Malz keine freie Säure enthält. Er glaubt auch, dass die secundären Phosphate in primäre übergeführt würden, wenn freie Säure zugegen sei oder sich bildet. Deswegen hat er die Malze nochmals nach längerem Liegen in demselben Sinne geprüft. Er kann nicht das gedarrte Malz als eine völlig leblose Materie ansehen; ebenso wie die Diastase am Leben geblieben sei, so hätten auch viele Zellen widerstanden. Die Malze weisen hierin je nach der Abdarrtemperatur Unterschiede auf. Er glaubt in Folge dessen, dass auch im Darrmalz fortwährend, wenn auch langsam, Oxydationsprocesse sich abspielen.

Zuckerbildung beim Mälzen. Petit (C. r. 1895; W. Brauer. 1896, 350) schliesst aus seinen Versuchen, dass während des Weichprocesses die reducirenden Zucker nur unwesentlich zunehmen, dass jedoch die Menge des Rohrzuckers fortwährend wächst. Um die Verhältnisse durch Zahlen zu veranschaulichen, theilt der Verf. folgende Ergebnisse mit, wobei der Zuckergehalt in mg auf 1000 Körner angegeben wird:

Weichprocess.

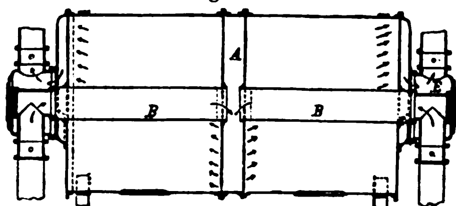
	Red. Zucker als Glucose	Rohrzucker
Ursprüngliche Gerste	24	214,7
Nach 1tägiger Weiche	29	230,0
„ 2 „ „	30	260,3
„ 3 „ „	31	307,0
„ 4 „ „	32	384,8
„ 5 „ „	39	406,6

Auf der Tenne.

	Red. Zucker als Glucose	Rohrzucker	Diastatische Kraft
1. Tag	48	413	0
2. „	86	420	0
3. „	187	426	0
4. „	269	433	564
5. „	319	437	225
6. „	363	453	143
7. „	394	476	83
8. „	417	542	34
9. „	402	642	31
Nach dem Darren	330	782	150

Malztrommel von H. Meyer (D. R. P. Nr. 88 501). Die Böden der Malztrommel sind an diagonal gegenüberliegenden Stellen gelocht und aussen mit Hauben bedeckt, durch welche die Luft von einer Seite eintritt, das Getreide bezw. Malz in der Trommel in diagonaler Richtung durchzieht und an der anderen Seite austritt. Bei einer Ausführungsform dieses Apparates (Fig. 179) ist die Trommel durch eine Luftkammer A in der Mitte in zwei Abtheilungen getheilt. Der Kammer A wird die Luft von einer oder von beiden Stirnseiten aus durch ein centrales Luftzuführungsrohr B zugeleitet. Der Boden der Luftkammer A ist an den, den Lochungen der Stirnseiten der Trommel diagonal gegenüberliegenden Stellen ebenfalls gelocht, so dass beide Abtheilungen von der durch das Centralrohr B eingeführten Luft diagonal durchströmt werden.

Fig. 179.

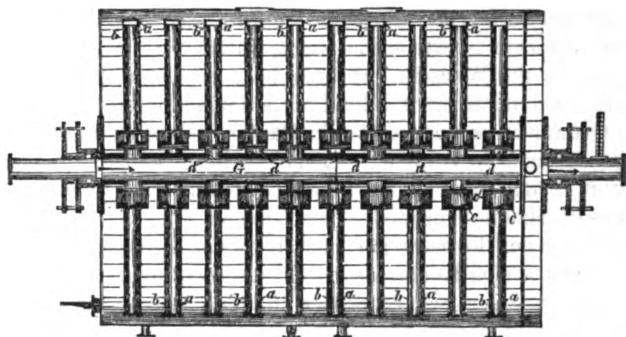


Trommel zum Keimen von Getreide und Darren von Malz. Nach Fesca & Cp. (D. R. P. Nr. 86 788) sind in den radial um die Hohlachse G (Fig. 180) angeordneten durchlochten Rohren a durchlochte Rohre b beweglich angeordnet. Beim Rotiren der mit Keim- oder Darrgut nicht ganz gefüllten Trommel werden diejenigen Radialrohre a, welche in den Leerraum oberhalb des Gutes ragen, entweder durch Herabgleiten oder durch zwangläufige Verschiebung der Rohre b verschlossen, so dass alle Luft, welche durch die Hohlachse G und die Rohre a in die Trommel einströmt, durch das Gut zu streichen gezwungen ist.

Malztrommel von A. Behr (D. R. P. Nr. 86 649); die Vorrichtung nach Pat. 58 983 ist dahin geändert, dass das Luftzuführungsrohr drehbar ist. — Malzwender von J. Quint (D. R. P. Nr. 87 783).
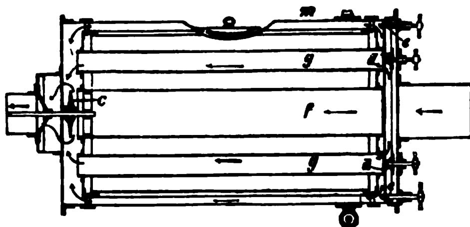
Malztrommel. Nach Büttner & Meyer (D. R. P. Nr. 88 362) wird das Malz in von aussen heizbaren Trommeln unter Anwendung von gelochten, mit Sperrorganen versehenen Luftkanälen gedarrt, die derartig angeordnet sind, dass die Luft je nach Stellung der Sperrorgane entweder

Fig. 180.



das Malz durchstreicht oder nur die Kanäle durchstreicht oder gleichzeitig beiden Wegen folgt. Zur Ausführung dieses Darrverfahrens kann eine Trommel dienen, welche behufs Beheizung von aussen einen äusseren Mantel *m* (Fig. 181), der entweder fest mit der Trommel (wie in der Zeichnung) oder fest mit dem Fundament verbunden sein kann, besitzt, und deren Luftwege *f* und *g* mit Ventilen *cde* versehen sind, um die Luft entweder direct durch die Trommel passiren und lediglich heizend auf die Wandungen wirken zu lassen, oder sie auch in verringertem Maasse durch das Malz hindurchströmen lassen zu können.

Fig. 181.



Sortirung von Grünmalz. Nach F. Grouven (D. R. P. Nr. 86 397) wird das Malz durch ein geneigt angeordnetes Sprungsieb geführt, durch welches die durch die ganze Masse vertheilten ungekeimten Körner nach unten ausgeschieden werden, so dass sie durch die Siebmaschen durchtreten können.

Abschwelken des Malzes. Nach O. Reinke (W. Brauer. 1896, 606) wird man sich beim Abschwelken von vornherein die Fragen vorzulegen haben: Kann durch das Ausbreiten oder Haufenlagerung des Grünmalzes bei geringerer oder stärkerer Lüftung mit feuchter, trockener oder gar kohlensäurereicher Luft verschiedener Temperatur das Malz verändert werden im Volumen, Zuckergehalt, in diastalischer

Wirkung, im Säuregehalt, in der Löslichkeit der Eiweisskörper? Unter Benutzung der auf diesem Gebiete gesammelten Erfahrungen wird man dann in der Praxis zu arbeiten haben. — Nach J. Henning geschieht bei englischem Malz, welches meistentheils recht voll aussieht und grösstentheils sehr süss ist, das Abschwelken (in England „Withering" genannt) auf den Tennen dadurch, dass man den Grünmalzhaufen, wenn er fertig gewachsen ist, also hinreichende Auflösung hat, auf dem Tennenboden liegend einem trockenen Luftstrom aussetzt durch möglichst starke Ventilation, bis die Wurzelkeime anfangen, etwas zu trocknen, jedoch nur soweit, dass noch nicht alles Leben darin abgestorben ist. Dann wird das Grünmalz in einen dickeren Haufen gebracht, ungefähr 40 bis 60 cm hoch, je nach der Jahreszeit, und ruhig liegen gelassen, wodurch die Temperatur in den ersten 12 bis 15 Stunden je nach der Temperatur, die in diesem Haufen vorhanden war, bis auf 21 bis 24° steigt, durch eine weitere, in den Körnern zunächst noch vor sich gehende Oxydation der Stoffe, wobei sich Kohlensäure bildet, die in dem dickeren Haufen sich ansammelt. Der Sauerstoff der in dem Malzhaufen vorhandenen Luft wird dadurch aufgezehrt, und durch die Kohlensäure werden die Keime und das Wachsthum in den Körnern dann allmählich erstickt, so dass das Abwelken, Absterben des Grünmalzes eintritt. Diese Kohlensäure in dem Haufen und in den Körnern wirkt gleichzeitig reducirend, zuckerbildend auf die Mehlkörper der Körner und ruft eine grosse Süsse des Malzes hervor. Versuche haben ergeben, dass, wenn die Körner 15 bis 24 Stunden diesem Schwelkprocess unterworfen waren, dieselben in ihrem Innern Spuren von Alkohol enthielten, woraus der Rückschluss gerechtfertigt ist, dass während eines solchen Schwelkprocesses im Innern der Körner schon eine gewisse Gährung beginnt, bei der auch Kohlensäure entwickelt wird, welche letztere die Körner etwas aufbläht, so dass sie ein volles, gerundetes Aussehen dadurch bekommen bei grosser Süsse. — Bei der Trommelmälzerei wird dieser Schwelkprocess am besten dadurch nachgeahmt, dass, sobald der Keimprocess fertig, d. h. die Auflösung des Mehlkörpers eine zart weiche ist und der Blattkeim 2/3 bis 3/4 der Kornlänge als ungefähres Zeichen einer guten Auflösung erhalten hat, das Weiterwachsen des Malzes dadurch unterbrochen wird, dass man die feuchte, kühle, vom Luftkühl- und Befeuchtungsraum kommende Luft von dem Zugange zu der betreffenden Trommel absperrt und statt dessen unter gleichzeitiger Drehung der Trommel einige Stunden lang, je nach der Aussentemperatur 4 bis 6 Stunden, trockene Luft durch die Körnermasse der Trommel saugt, wodurch die Keime anfangen abzusterben, aber auch gleichzeitig durch das Verdampfen von Wasser aus den Körnern eine erhebliche Abkühlung des Malzes bewirkt wird. Diese Abkühlung mag je nach der Jahreszeit und nach der Aussentemperatur weit getrieben werden, wenn möglich, bis auf 10 bis 15°. Dann mag die Trommel ruhig stehen bleiben ohne Lüftung und ohne Drehung. Dabei wird sich im Haufen der Körner ebenfalls Kohlensäure entwickeln, aber auch damit gleichzeitig die

Temperatur steigen, welche im Winter nach etwa 5 bis 6 Stunden, im Sommer schon nach 3 bis 4 Stunden durch Einstecken von langen Stockthermometern tief in das Malz der Trommel zu controliren ist. — Ist die Temperatur erheblich gestiegen, vielleicht auf 21°, so mag die Trommel um $^1/_2$ oder $1^1/_2$ Umdrehung gedreht werden, so dass das untenliegende Malz nach oben kommt, und die Temperatur dieses Malzes ist dann nochmals zu prüfen. Ist es etwa noch wärmer als 24°, so muss unter Lüftung mit trockener Luft und Drehung der Trommel die Temperatur des Haufens etwas niedriger gebracht werden, jedoch ist es gut, dieses Durchsaugen von Luft so gering als möglich zu machen, damit die im Malzhaufen vorhandene Kohlensäure nicht zu sehr verdrängt wird, weil sie bei diesem Schwelkprocess die angedeutete Rolle zu spielen hat. Zum Schluss dieses Schwelkprocesses, welcher mit 12 bis 18 Stunden genügend geführt sein wird, im Sommer wegen der Hitze vielleicht noch kürzer, kann die Temperatur im Körnerhaufen auf 25° gesteigert werden. Es ist aber nicht gut, über diese Temperatur hinaus zu gehen, weil bei höherer Temperatur die Bildung von Milchsäure in grösserem Maassstabe zu befürchten ist, als solche in dem Malz angenehm ist. — Um das Herunterkühlen des Malzes während des Schwelkprocesses mit möglichst wenig trockener Luft bewerkstelligen zu können, um also die Einwirkung der Kohlensäure auf die Zuckerbildung nicht zu sehr zu unterbrechen, ist es rathsam, thunlichst trockene Luft durchzusaugen und daher das Abschwelkrohr in Verbindung zu bringen mit trockener Luft ausserhalb des Trommelraumes, weil die Luft im Trommelraume durch das Waschen der Trommeln und des Fussbodens meistentheils auch sehr feucht ist. Diese letztere Luft kann daher beim Durchsaugen durch die Trommel nicht mehr viel Feuchtigkeit aus der Körnermasse aufnehmen, also nicht viel Wasser verdampfen, somit nicht viel Wärme dabei binden, und daher würde die zeitweise Herabkühlung des Haufens unter 24° bei Benutzung dieser feuchten Trommelraumluft das Durchsaugen einer grösseren Menge Luft erheischen und somit weitergehende Verdrängung der Kohlensäure aus dem Haufen, als wenn trockene Luft dazu benutzt wird. — Nach diesem Verfahren hergestellte englische Malze ergaben bei der Analyse folgende Resultate:

	I	II
1000 Körner wogen	35,6 g	35,95 g
Hektolitergewicht	53,2 k	53,1 k
Wasser	2,92 Proc.	2,64 Proc.
In der Trockensubstanz:		
Säure als Milchsäure	0,28 Proc.	0,28 Proc.
Gesammt-Stickstoff	1,34 „	1,26 „
Gesammt-Proteïn	8,38 „	7,82 „
Löslicher Stickstoff	0,653 „	0,605 „
Lösliches Proteïn	4,08 „	3,78 „
Asche	2,54 „	2,22 „
Extract	79,11 „	80,64 „

	I	II
Im Extract:		
Maltose (directer Reduction) . .	66,09 Proc.	64,09 Proc.
Dextrin	20,77 „	20,77 „
Farbtypus	31,0 „	48,0 „
(100 g Extract = 31 bezw. 48 cc $^1/_{100}$ Normal-Jod).		
Verzuckerungszeit	10 Min.	10 Min.
Korn:	voll, lang gewachsen, halbhart, 2,0 Proc.	voll, lang gewachsen, aromatisch, mehlig.

Die Malze zeigen hiernach vorzügliche Ausbeute an Extract, leichte Löslichkeit der Kohlehydrate und bei der Verzuckerung der Farbe der Würze entsprechenden Zuckergehalt, der die normale Vergährung erwarten lässt.

Schwelken des Malzes. Nach G. Kappler (W. Brauer. 1896, 1041) ist besonders zur Herstellung von Malz zu sehr lichten Bieren die Schwelke von sehr schätzbarem Werthe, und es ist unleugbar, dass das Grünmalz auf der Schwelke noch Processe durchmacht, welche entschieden zu Gunsten der Qualität und der späteren Verarbeitung des Malzes sprechen.

Schwelken von Grünmalz hält A. Decker (Z. Bierbr. 1896, 919) für unvortheilhaft. Dagegen ist es nach F. Cerny (das. S. 1330) sehr wahrscheinlich, dass ein kräftiges Lüften auf der Schwelke ein noch tiefere Wirkung auf die chemische Zusammensetzung des Malzes, insbesondere auf die stickstoffhaltigen Substanzen ausübt. In einem gut geleiteten und entsprechend eingerichteten Betrieb lässt sich durch Schwelken des Malzes das gewünschte Ziel, die Auflösung zu verfeinern und das Malz für die Auftragung auf die Darre zu entfeuchten, erreichen. Hat man diesen Zweck erreicht, so hat man die Vortheile der Schwelke vollauf ausgenützt und man darf ein derartiges Ergebniss nicht unterschätzen noch verkennen. Das Schwelken sollte in reinen, luftigen Räumen erfolgen und in einer möglichst dünnen Ausbreitung des Malzes und einem häufigen, am besten fortwährenden, recht luftigen Umschaufeln ohne Schweiss und Erwärmung bestehen.

Benutzung der Schwelke. Nach Hlinka (B. Brauer. 1896, 254) können Mälzereien, welche eine den Darren entsprechend genügende Tennenfläche haben und die in Folge dessen beim Dünn- und Kaltführen hauptsächlich der Althaufen dem Malze zur vollständigen Auflösung und zum Abwelken genug Zeit lassen können, von der Schwelke Abstand nehmen. Jenen Mälzereien aber, die nicht genügende Tennenfläche haben, kann man die Benutzung der Schwelke nur anempfehlen, denn die Auflösung des Kornes schreitet auf der Schwelke schneller als auf der Tenne fort und man erzielt unter sonst gleichen Umständen in kürzerer Zeit, abgesehen von einem grösseren Extractgehalte, gleich gut aufgelöste Malze.

Verhältniss der Feuchtigkeit des Malzes zu seinem Hektolitergewicht. Nach K. Killmaier (Böhm. Bier. 1896

Nr. 17) wird das Hektolitergewicht des Malzes geringer, je mehr der Wassergehalt desselben zunimmt, auch die Farbe des Malzes ist lichter.

Hektolitergewicht des Malzes. Nach E. Prior (B. Brauer. 1896, 601) stammt Malz, dessen Hektolitergewicht mehr als 53 k beträgt, aus Grünmalz mit knapp entwickelten Wurzelkeimen. Da ein erheblich hoher Procentsatz harter, porzellanartiger Körner eines Dörrmalzes auf Grünmalz hinweist, dessen Körner nicht oder nur unvollkommen gelöst waren, deren Keimentwickelung daher zu wünschen übrig liess, so ergibt sich, dass auch hierdurch eine nicht unwesentliche Erhöhung des Hektolitergewichtes bewirkt wird. Hohes Hektolitergewicht bestätigt deshalb bei einem grossen Procentsatz des Malzes an harten weissen Körnern die mangelhafte Lösung und lässt auf knappes Wurzelgewächs schliessen. Die Forderung der Brauer nach einer Garantieleistung des Maximalhektolitergewichtes von 52 k bei Malzeinkäufen ist daher ebenso berechtigt, wie das Verlangen einer 10tägigen Keimzeit und eines Maximalgehaltes von 8 Proc. weissen harten Körnern.

Hopfen. Beurtheilung von Hopfen. Nach E. Prior (B. Brauer. 1896, 85) ist die Beurtheilung der Herkunft geschwefelten oder conservirten Hopfens ausserordentlich erschwert und in hohem Grade bedauerlich, dass die Chemie zur Zeit ganz im Stiche lässt. Das Einzige, was sicher entschieden werden kann, ist die Feststellung der Schwefelung des Hopfens. Diese ist in vielen Fällen sehr wichtig.

Schwefeln des Hopfens. Nach Untersuchungen von J. Behrens (W. Brauer. 1896, 803, 917) bleibt das Schwefeln des getrockneten Hopfens ohne Einfluss auf dessen hygroskopische Eigenschaften. Die desinficirende Wirkung der Schwefligsäure auf die Mikroorganismen des Hopfens ist, wie in allen anderen bisher untersuchten Einzelfällen, wenigstens höchst wahrscheinlich, eine sehr unsichere und zweifelhafte. Von den dem Schwefel zugeschriebenen Wirkungen ist also nur die Farbenverbesserung eine durchgreifende. Der Hopfen verschluckt beim Schwefeln Schwefligsäure und zwar um so mehr, je stärker geschwefelt wird; nur ein Theil des absorbirten Gases bleibt unverändert, ein anderer wird zu Schwefelsäure oxydirt, und ein dritter geht organische, durch Alkalien zersetzliche Verbindungen mit irgend welchen Hopfenbestandtheilen ein. — Ungeschwefelter Hopfen enthielt in 1 g 13 637 600 Keime, darunter 422 800 Schimmelpilze.

Bestandtheile des Hopfens. Von J. Behrens (W. Brauer. 1896, 874) untersuchter Hopfen enthielt 91,88 Proc. Trockensubstanz, darin 1,65 Proc. Sand, und 8,12 Proc. Wasser. Die sandfreie Trockensubstanz enthielt ferner:

Stickstoff	3,62 Proc.
Eiweiss-Stickstoff (nach Stutzer)	2,24
In kochendem Wasser löslichen Stickstoff	1,58
Aetherextract	17,15
Petrolätherextract	15,49
In Wasser lösliche Stoffe	24,83
Gerbstoff (Tannin)	3,59
Asche	7,66
Salpetersäure	Spuren

Beachtenswerth ist die Acidität des Hopfens; Behrens fand folgenden Säuregehalt, als Milchsäure berechnet:

Hopfen, von der Versuchsanlage, 1893er .	6,75	Proc. der lufttrockenen Substanz
" " " " 1894er .	5,06	" " " "
Stadt Spalter Hopfen, 1894er	4,08	" " " "
Spalter Land Hopfen, 1894er	3,67	" " " "
Hallertauer (Wolnzach-Au), 1894er . .	3,13	" " " "
Kenter Hopfen, 1894er	2,81	" " " "
Sussexer Hopfen, 1894er	3,40	" " " "
Californier Hopfen, 1894er	3,04	" " " "
Saazer Hopfen, 1894er	3,17	" " " "

Der Säuregehalt ist also nicht nur für Hopfen verschiedener Sorten und verschiedener Productionsgebiete, sondern auch für solche verschiedener Jahrgänge verschieden. Es war vorauszusehen, dass auch der Hopfenzusatz, ganz abgesehen von der gährungshemmenden Wirkung der Weichharze des Hopfens, vermöge der dadurch hervorgerufenen Aciditätszunahme der Würze eine verzögernde Wirkung auf die Gährung ausüben werde. Bierwürze wurde mit 4 g Hopfen für 100 cc im Dampfkochtopf kurze Zeit gekocht und davon zweimal 500 cc in Gährflaschen mit Gährungsaufsatz mit 0,1 cc derselben Würzecultur von Carlsberg Unterhefe Nr. 1 angesetzt, nachdem die Würze der einen Flasche mit Sodazusatz bis zur fast neutralen Reaction abgestumpft war. Die Alkoholbestimmung ergab:

I.	Ungehopfte Würze: 100 cc enthalten	2,731 g Alkohol
V.	Gehopfte saure Würze: 100 cc enthalten	2,874 " "
VI.	Gehopfte, neutralisirte Würze: 100 cc enthalten . .	2,887 " "

Acidität in der ursprünglichen Würze	0,0544 g Milchsäure
" in der ohne Hopfenzusatz vergohrenen Würze I .	0,0907 " "
" in der gehopften Würze V nach der Gährung . .	0,1269 " "
" in der gehopften und dann neutralisirten Würze VI nach der Gährung	0,0181 " "

Daraus ergibt sich, dass der Hopfenzusatz den Vergährungsgrad fördert, aber auch dass derselbe die Gährung verzögert, und dass an dieser Verzögerung neben den Hopfenharzen auch die freien Säuren bez. sauren Salze im Hopfen wesentlich betheiligt sind. Ob und inwieweit neben der Gerbsäure primäres Kaliumphosphat oder saure Kali- bez. Kalksalze der beiden organischen Säuren die Träger der sauren Reaction sind, bleibe dahingestellt. Den organischen Säuren ist deshalb besondere Wichtigkeit beizumessen, weil im Lichte eine Abnahme der Acidität des Hopfens stattzufinden scheint, die sich am leichtesten durch die Annahme einer Zersetzung der organischen Säuren erklären lässt. Die Acidität spielt eine ganz wesentliche Rolle bei einer Eigenschaft des Hopfens, auf die mit mehr oder weniger Recht ein hohes Gewicht seitens des Handels und der Brauerwelt gelegt wird. Sie ist nämlich zu einem Theil bestimmend für die Färbung des Hopfens, indem die leider so häufige und unangenehme Erscheinung des Braun- oder Rothwerdens der Dolden auf einer ungenügenden Acidität des Hopfens beruht. — Behrens gelangt zu folgenden Schlüssen: 1. Neben den Hopfenharzen und den

stickstoffhaltigen Bestandtheilen des Hopfens, die in die Würze übergehen, ist auch der Säuregehalt desselben, der je nach Sorte, Jahrgang u. s. f. schwankt, für den Brauprocess von Bedeutung; er erhöht die Acidität der Würze, von der Gang und Verlauf der Gährung wesentlich beeinflusst wird. — 2. Bei der Sterilisirung der Würze in Folge des Hopfenkochens ist der Säuregehalt des Hopfens ohne Einfluss oder steht doch bezüglich seiner Bedeutung weit hinter den stark antiseptischen Hopfenharzen zurück. — 3. Dagegen ist die Acidität des Hopfens von hoher Bedeutung für seine Farbe, insofern die gefürchtete Roth- oder vielmehr Braunfärbung nur bei ungenügender Acidität des Hopfens auftritt, also wenn die Säuren durch Auslaugen, durch Licht oder in Folge von Pilzthätigkeit entfernt, neutralisirt oder zerstört werden. — 4. Ein Ferment ist bei der Braunfärbung des Hopfens sicher nicht betheiligt.

Veränderung des Gerbstoffgehaltes des Hopfens beim Lagern. Von Ph. Biourge (Bull. Louvain 1896, 1) wurden 10 g Hopfen zunächst mit Aether ausgezogen; dann wurde der Gerbstoff sowohl in dem mit Aether erschöpften Hopfen als auch im Aetherextract bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde dieser mit Wasser ausgekocht und kochend abfiltrirt. Es wurde ein 1893er Hopfen von Poperinghe, der neu 2,32 Proc. Gerbstoff enthielt, ferner 1887er Burgunder, Kenter und Amerikaner untersucht. Es waren Ballenhopfen. Die Untersuchung ergab:

Hopfen	Gerbstoff in mit Aether erschöpftem Hopfen		Gerbstoff in mit Wasser ausgekochtem Aetherextract		Gesammtgerbstoff	
	Jodmethode	Indigomethode	Jodmethode	Indigomethode	Jodmethode	Indigomethode
Poperinghe 1893 .	2,000	1,547	0,326	0,342	2,326	1,889
Burgund 1887 . .	2,770	2,618	0,331	0,312	3,101	2,930
Kent 1887 . . .	2,090	2,558	0,312	0,416	3,002	2,974
Amerika 1887 . .	3,460	2,915	0,375	0,450	3,835	3,360

Die Kochdauer des Hopfens mit Wasser hat keinen Einfluss auf die Gerbstoffbestimmung. Es wurden bei $^1/_4$stündigem Kochen dieselben Resultate erhalten wie bei $1^1/_2$stündigem. (Vgl. W. Brauer. 1896, 1132.) Biourge glaubt, dass sich beim Lagern des Hopfens durch eine Art Verharzung Gerbstoffabkömmlinge bilden, die in Aether löslich sind, was mit dem Gerbstoff nicht der Fall sei, ferner dass der Gerbstoffgehalt des Hopfens sich mit dem zunehmenden Alter des letzteren nicht ändere.

Hopfenuntersuchung. Nach Untersuchungen von Biourge (Bull. Louvain 1896, 102) ergaben sich zwischen dem Lupulingehalt und dem Handelswerth der Hopfen keine bestimmten Beziehungen. Zwei erstklassige Hopfen weisen bezüglich des Rohlupulins und des ätherischen Lupulinextractes dieselben Zahlen auf, wie zwei letztklassige Hopfen. Das Maximum und das Minimum an Lupulinätherextract findet

sich bei den beiden schlechtesten Hopfen. Die Beschaffenheit des Lupulins, nicht dessen Menge ist daher maassgebend. Die Menge der in Aether löslichen Bestandtheile des Hopfens (Harz und Oel) steht in keiner Beziehung zu dem Urtheil der Preisrichter, ebenso nicht zur Körnermenge und der mehr oder weniger guten Pflücke. Es ergaben sich einerseits 11,2 Proc. Extract mit guter Pflücke und 20 Proc. Körnern, andererseits 7,3 Proc. Extract mit einer gleichmässig guten Pflücke und 5 Proc. Körnern und endlich 7,9 Proc. Extract mit einer schlechten Pflücke und 3 Proc. Körnern. Die Tanninbestimmungen ergaben, dass die Unterschiede in diesem Punkte mit keinem der anderen analytischen Ergebnisse in einem Zusammenhang stehen, es sei denn im umgekehrten Verhältniss zur Preisbewerthung. Denn die vier tanninreichsten Hopfen waren bei der Prämiirung die letzten und waren fast in demselben Verhältniss schlechter bewerthet, als der Tanningehalt zunahm. — Die Farbe des wässerigen Hopfenauszuges schwankte von blassgelb bis tief orange, was bei der Fabrikation heller Biere wohl in Betracht zu ziehen ist. Ausserdem hat dieses Merkmal keinerlei Bedeutung. Auch für das Aroma, das die Hopfen beim Eintragen in heisses Wasser entwickelten, ergaben sich keine bestimmten Regeln. In der Farbe der ätherischen Lösung des Extractes glaubt Biourge ein werthvolles Merkmal zur Beurtheilung des Hopfens gefunden zu haben. Nach ihm wäre ein Hopfen um so werthvoller, je grüner die ätherische Extractlösung ist, um so schlechter getrocknet und schlechter in Qualität, je mehr diese Farbe zum Gelben neigt. (Vgl. W. Brauer. 1896, 330.)

Zusammensetzung und Wirkung verschiedener Hopfen. Briant und Meacham (J. Feder. Brewing 1896, 408) bestimmten den Harzgehalt verschiedener Hopfensorten:

	1894			1895		
	Weichharz Proc.	Hartharz Proc.	Gesammtharz Proc.	Weichharz Proc.	Hartharz Proc.	Gesammtharz Proc.
Mittel-Kent	11,47	3,34	14,81	13,74	4,01	17,75
	11,63	3,78	15,41	12,21	4,24	16,45
	12,58	3,77	16,35	13,26	5,57	18,83
	11,35	3,76	15,11	11,94	4,73	16,67
Mittel	11,75	3,66	15,41	12,79	4,64	17,33
Ost-Kent	11,98	4,07	16,05	13,31	3,48	16,79
	11,22	3,16	14,38	12,14	5,50	17,64
	11,80	2,71	14,52	11,91	5,26	17,17
	11,65	3,91	15,56	12,54	4,27	16,81
Mittel	11,54	3,46	15,00	12,48	4,63	17,11

Die Verschlechterung des Hopfens während des Lagerns ist für den Brauer von um so grösserer Bedeutung, als er gelagerten Hopfen

zu einer für die Bierbereitung ungünstigen Zeit zugleich mit altem, wasserreichem Malze verbrauen muss, wo also ein Hopfen von voller antiseptischer Kraft gerade am erwünschtesten wäre. Hopfen 1891er Ernte wurden in eiserne Cylinder gepresst, nachdem zuvor der Harzgehalt festgestellt war. 6 Monate später war der Harzgehalt derselbe und die Hopfen waren gut in Geruch und Qualität. Nach 12 Monaten waren die Hopfen im Geruch so verdorben, dass die Versuche als gescheitert betrachtet wurden. Dennoch war der Harzgehalt der Hopfen unverändert geblieben. Im J. 1893 wurden vier Cylinder und ein Ballen gleichzeitig mit demselben Hopfen vom Kühlboden der Hopfendarre beschickt; aus zwei Cylindern A und B wurde die Luft wiederholt mit einer kräftigen Luftpumpe ausgepumpt und jedesmal durch Kohlensäure ersetzt. Beim dritten Cylinder C wurde Schwefligsäure benutzt. Der Cylinder D wurde mit gewöhnlicher Luft belassen. A, C und D wurden in einem kühlen Raume gelagert, dessen Temperatur niemals über 4° stieg. Cylinder B und der Ballen wurden bei gewöhnlicher Temperatur in der Brauerei gelagert. Nach 12 Monaten machte man beim Oeffnen der Cylinder folgende Beobachtungen: Der Ballenhopfen hatte beträchtlich zugefärbt und besass den verschlechterten Geruch eines Jährling-Hopfens. Die Hopfen der Cylinder A, C und D hatten noch feine Farbe und rochen und sahen aus wie Hopfen frisch von der Darre, doch war bereits ein Stich ins Käsige vorhanden, der jedoch bald nach dem Oeffnen wieder verschwand. Zwischen A und D war kein Unterschied, C jedoch roch stark nach Schwefel (nicht Schwefelwasserstoff). Der Cylinder B hatte den gleichen Gesammtcharakter, doch trat der käsige Geruch stärker hervor. Die Cylinderhopfen waren alle sehr trocken geworden, so dass man sie zwischen den Fingern zu Pulver zerreiben konnte. Gleichzeitig war noch ein aus dem Jahre 1891 stammender, also 3 Jahre alter Büchsenhopfen geöffnet worden, der mit Kohlensäure behandelt und bei gewöhnlicher Temperatur gelagert war. Dieser Hopfen besass einen ausgesprochenen widerwärtigen ranzigen Geruch, die Farbe war jedoch vorzüglich erhalten. Der gleichalterige Ballenhopfen war stark braun in Farbe und besass einen Geruch nach altem Heu. Die Analyse sämmtlicher Hopfen hatte folgendes Ergebniss: siehe Tabelle S. 904.

Hieraus geht hervor, dass niedrige Temperatur die Hopfen ebenso gut conservirt als Kohlensäure, thatsächlich noch besser; der besondere Geruch ist hauptsächlich auf die Veränderung des Hopfenöles zurückzuführen. Dabei ist bemerkenswerth, dass diese Veränderung auch bei Abwesenheit von Luft vor sich geht, auch war in Fällen, in denen ranziger Geruch auftrat, der ölige Charakter der Hopfen verschwunden; letztere waren spröde geworden. Diese Versuche wurden durch weitere Versuche mit 1894er Hopfen bestätigt, die in Büchsen in einem kalten Raum gelagert waren. Die Luft war aus den Büchsen nicht entfernt worden. Die Harze wurde in den neuen Hopfen bestimmt und abermals in den Hopfen, die ein Jahr lang kalt in Cylindern und bei gewöhnlicher

Alter Jahre	Hopfen	Feuchtigkeit Proc.	Harzgehalt der Hopfentrockensubstanz: Weichharz Proc.	Hartharz Proc.	Gesammtharz Proc.
3	1891. Ballen, gelagert in der Brauerei bei gewöhnlicher Temperatur	7,66	6,07	8,35	14,42
	1891. Cylinder mit Kohlensäure, gelagert bei gewöhnlicher Temperatur . .	8,65	12,75	3,46	16,21
1	1893. Ballen, gelagert in der Brauerei bei gewöhnlicher Temperatur	11,46	10,38	5,79	16,17
	„ Cylinder A mit Kohlensäure, kalt gelagert	7,58	13,62	3,90	17,52
	„ Cylinder B mit Kohlensäure, bei gewöhnlicher Temperatur gelagert . .	8,80	12,38	3,63	16,54
	„ Cylinder C mit Schwefligsäure, kalt gelagert	8,10	13,40	3,84	17,24
	„ Cylinder D mit Luft, kalt gelagert .	7,17	12,71	3,63	16,34

Temperatur und kalt in Ballen gelagert hatten. Die Ergebnisse sind folgende:

Tag der Analyse		Harzgehalt der Hopfentrockensubstanz: Weichharz Proc.	Hartharz Proc.	Gesammtharz Proc.
17. Jan. 95	Ost-Kent, 1894, Ballen, vor der Lagerung . . .	12,31	2,94	15,25
„	Cylinder, „ „ „ „ „ . . .	12,25	3,31	15,56
	Nach einjährigem Lager:			
24. Jan. 96	Ost-Kent, 1894, Ballen, kalt gelagert	11,97	3,70	15,67
„	„ „ „ bei gewöhnl. Temp. gelagert	8,30	7,31	15,61

Um den Einfluss verschiedener Temperaturgrade auf die Conservirung des Hopfens zu untersuchen, wurde ein Hopfen in weithalsige Glasstöpselflaschen verpackt und fest verschlossen 7 Monate bei verschiedenen Temperaturen stehen gelassen. Die Analyse nach 7 Monaten hatte folgendes Ergebniss: siehe Tabelle S. 905.

Eine Lagerung bei 2 bis 3,5° R. genügt zur Conservirung des Hopfens. Bei noch niedrigerer Temperatur würde sich der Hopfen zweifellos besser halten, der Process wäre jedoch viel kostspieliger. Die alte Praxis der Hopfenlagerung in warmen Räumen ist fehlerhaft. Das einzige wirksame Präservativ ist niedrige Temperatur; wenn diese bei der

	Harzgehalt der Hopfentrockensubstanz		
	Weich-harz	Hart-harz	Gesammt-harz
Hopfen beim Verbringen in die Flasche . . .	11,75	3,16	14,91
a) Hopfen, 7 Monate gelagert bei 18 bis 19° R.	8,82	5,94	14,76
b) „ 7 „ „ „ 10 „ 14° „	9,21	5,15	14,36
c) „ 7 „ „ „ 2 „ 3,5° „	10,67	4,20	14,87
d) „ 7 „ „ unter 0° „	11,10	3,57	14,67

Lagerung der Hopfen benutzt wird, dann hat der Brauer im Hochsommer Hopfen zur Verfügung, der neuem Hopfen an Güte in nichts nachsteht. — Um die conservirende Kraft verschieden alter Hopfen zu prüfen, wurden 500 cc Würze von 1,06 spec. Gew. in Bechern mit einer der Praxis entsprechenden Menge Hopfen gekocht, dann gekühlt und gelüftet, dann wieder auf 500 cc aufgefüllt und mit gewöhnlicher Hefe angestellt. Die Würzen wurden alsdann in sterile Flaschen verbracht, mit Wattepfropfen verschlossen und bei 18° R. der Gährung überlassen. Nach Vollendung der Hauptgährung wurden die Wattepfropfen durch sterile Gummipfropfen ersetzt, die durchbohrt waren; durch die Oeffnung ging ein Rohr, das mit seinem anderen Ende in Quecksilber tauchte. — Die Hopfen, Mittel-Kenter, waren folgendermaassen zusammengesetzt:

Jahrgang	Harzgehalt der Hopfentrockensubstanz in Proc. Weichharz	Hartharz	Gesammtharz	Gerbstoff
1891	4,60	10,29	14,89	1,28
1893	6,12	10,24	16,36	1,10
1894	8,57	7,85	16,42	1,29
1895	12,01	4,38	16,39	1,33

Die in beschriebener Weise vergohrenen Würzen hatten folgenden Säuregehalt:

		Säure als Milchsäure
Nr. 1	Kein Hopfen	0,414 Proc.
„ 2	1891er Hopfen	0,144 „
„ 3	1893er „	0,126 „
„ 4	1894er „	0,108 „
„ 5	1895er „	0,090 „

Der antiseptische Werth eines Hopfens ist direct abhängig von dem Harzgehalt desselben. In anderen Versuchsreihen wurden die Gährungen in der gleichen Weise durchgeführt; nach vollendeter Hauptgährung wurden die Flüssigkeiten jedoch mit Milchsäureferment geimpft. Auch hier zeigte es sich wieder, dass der antiseptische Werth eines Hopfens hauptsächlich vom Harzgehalt desselben abhängt. — Dann folgten Versuche mit einigen entölten Hopfen; der Procentgehalt an Harz vor und nach der Entölung war:

	Harze in der Trockensubstanz		
	Weich	Hart	Gesammt
Am 4. October 1894, vor dem Entölen .	11,47 Proc.	3,84 Proc.	15.31 Proc.
„ 28. Januar 1895, nach dem Entölen	7,88 „	7,89 „	15,77 „
„ 21. August 1895, desgleichen, beim Verbrauen	5,11 „	10,68 „	15.79 „
„ 21 August 1895, nicht entölt . . .	9,96 „	5,36 „	15,32 „

Die entölten Hopfen waren sehr trocken und staubig. Es wurden zwei Gebräue unter ganz gleichen Bedingungen gemacht, das eine mit entöltem, das andere mit nicht entöltem Hopfen. Die entölten Hopfen färbten die Würze in den Pfannen stark zu, und die Würze filtrirte schlecht über den Hopfen. Das aus entöltem Hopfen hergestellte Gebräu wurde in zwei Theile getheilt, dem einen eine entsprechende Menge Hopfenöl zugesetzt. Das Bier ohne Oelzusatz wurde in jeder Beziehung besser, gab besseren Bruch im Bottich und war reiner im Geschmack, obwohl beide etwas eigenthümlich nach schwarzen Johannisbeeren schmeckten und zum Schluss gänzlich ungeniessbar waren. Wenn auch keines der beiden Biere sich gut hielt, so war doch das ohne Hopfenölzusatz das gesündere. (Vgl. W. Brauer. 1896, 1042.)

Hopfengerbstoff. Nach J. Heron (J. Feder. Brew. 1896, 162) nimmt der Gerbstoffgehalt des Hopfens beim Lagern ab, einerlei ob der Hopfen in Ballen oder in Zinnbüchsen verpackt ist. Auf der Stange geschwefelter Hopfen verdirbt nicht so rasch als ungeschwefelter. (Vgl. W. Brauer. 1896, 498.) Weitere Versuche ergaben, dass der Hopfengerbstoff nicht einen einzigen löslichen Eiweisskörper der Würze beim Kochen ausfällt. Heron kochte eine Würze ohne Hopfen $^1/_2$ Stunde, filtrirte, liess 12 Stunden stehen, kochte wieder, wenn nöthig zum dritten Male, bis beim Kochen keine Eiweissflocken mehr abgeschieden werden, füllte auf das ursprüngliche Volumen wieder auf und filtrirte blank. Dann machte er eine Hopfenauskochung, filtrirte diese möglichst blank und mischte einen Theil dieses Hopfenauszuges mit dem gleichen Raumtheil der gekochten und filtrirten Würze: es entstand kein Niederschlag, selbst dann nicht, wenn das Gemisch gekocht wurde. Dagegen glaubt derselbe, dass der Hopfengerbstoff mit stickstoffhaltigen Bestandtheilen der Würze eine lösliche Verbindung eingeht und zwar mit den Peptonen. Er nennt diese Verbindung „Tannopepton"; dieses Tannopepton wird beim Hopfenkochen gebildet, es ist löslich in organischen Säuren, also auch in der Würze; es soll während der Gährung unveränderlich sein und unverändert im fertigen Biere anzutreffen sein. Daher finde sich auch in allen normal gehopften Bieren, zumal bei der Verwendung von neuem Hopfen, Gerbstoff nicht in freiem Zustande, sondern in der oben genannten Verbindung. Der Gerbstoffgehalt des Bieres spielt eine Rolle beim Schönen des Bieres. Viele Biere, die sich nur mangelhaft schönen liessen, enthielten keinen Gerbstoff, wie sich herausstellte, weil die verwendeten Hopfen gerbstoffarm waren. — Es ist irrig, anzunehmen, das fertige Bier enthalte keinen Gerbstoff, weil es auf Zusatz von Tannin, d. h. Eichengerbstoff, einen dicken Niederschlag von Gerbstoff-Eiweiss

liefere. Denn unter den Gerbstoffen verschiedener Herkunft herrschen grosse Unterschiede. Sowohl leicht gehopfte als auch stark gehopfte Biere geben mit Eichentannin einen Niederschlag; Eichentannin ruft in einem Hopfenaufguss einen Niederschlag hervor. Ein Zusatz von Eichentannin zur Würze in der Hopfenpfanne bei Verwendung eines gerbstoffarmen Hopfens ist zu verwerfen. „Tannopepton" ist die Ursache der sog. Glutintrübung, die bei der Abkühlung des Bieres eintritt. — Wenn auch der Hopfengerbstoff in der Pfanne vollständig werthlos ist, so ist er doch ein Maassstab für die übrigen werthvollen Hopfenbestandtheile; ein Hopfen, reich an Gerbstoff, ist auch reich an Harzen und Bitterstoffen, die für den Brauer von Werth sind, und beim Fehlen dieser werthvollen Bestandtheile fehlt auch der Hopfengerbstoff. Die Harze und Bitterstoffe des Hopfens lassen sich nur schwer bestimmen. Daher kann der Gehalt eines Hopfens an diesen Bestandtheilen bequem aus dem Gehalt eines Hopfens an Gerbstoff, der verhältnissmässig leicht zu bestimmen ist, beurtheilt werden. Der Hopfengerbstoff kann also als Indicator für die übrigen Hopfenbestandtheile angesehen werden.

Hopfen-Zerblätterungs- und Sortirmaschinen von F. Müller (D. R. P. Nr. 85 211).

Bierherstellung. Zur Herstellung von Bierwürze wird nach C. Schmitz (D. R. P. Nr. 87 516) bei der Verwendung von Malzmehl zum Einmaischen die Bierwürze in der Weise gewonnen, dass nach Abziehen einer Diastaselösung die Gesammtmaische nach allmählicher Temperatursteigerung gekocht, kochend abgeläutert und ausgesüsst und die so gewonnene Würze mit der Diastaselösung verzuckert wird.

Zur Gewinnung von Bierwürze werden nach V. Lapp (D. R. P. Nr. 88 944) die nach Pat. 82 077 (J. 1895, 895) erhaltenen Treber mit Wasser vermengt und wiederholt nach dem angegebenen Verfahren behandelt.

Verfahren zur Herstellung von Maische bez. Würze und zur Züchtung alkoholischer Gährungszellen daraus von J. Takamine (D. R. P. Nr. 84 588), besteht darin, dass man eine Einmischung von Ceralienkleie mit Diastase des gemäss Pat. 79 763 hergestellten Taka-Koji und mit Wasser allmählich bis auf den Siedepunkt erhitzt, nach dem Abkühlen eine der zuerst in die Mischung eingeführten Menge gleiche Menge Diastase des Taka-Koji zugibt, darauf den flüssigen Theil zweckmässig sterilisirt und eventuell zu der geklärten Flüssigkeit Gährungszellen für die Entwickelung und Vermehrung zusetzt, welche nach vollendeter Vermehrung in bekannter Weise isolirt werden.

Läutersaugapparat von P. Bender (D. R. P. Nr. 85 755).

Malzextract zum Färben und Aromatisiren von Bier und von Malzwürze. Nach J. F. Theurer (D. R. P. Nr. 88 319) wird in bekannter Weise hergestellte Malzwürze im Vacuum bis zum Syrup eingedickt und dann der gleichzeitigen Einwirkung einer Temperatur von 115 bis 120° bei entsprechendem Drucke in einem geschlossenen

Gefäss ausgesetzt. Als zweckmässig hat sich die Einhaltung eines Druckes von 1,6 bis 2 Atm. erwiesen. Durch dieses Verfahren werden die bisher üblichen hohen Temperaturen vermieden.

Maischekochen. Nach Windisch (W. Brauer. 1896, 79) wird zu Gunsten des langen Maischekochens behauptet: Bessere Aufschliessung des Malzes, was nur für schlechtes Malz zutreffen kann. Erzielung von vollmundigen und schaumhaltigen Bieren; es gibt aber auch helle, vollmundige und vorzüglich schaumhaltige Biere, deren Maischen entweder gar nicht oder nur kurze Zeit gekocht haben. Für die angebliche Bekämpfung der sog. Glutintrübung fehlt jeder Beweis. Die Nachtheile des langen Maischekochens sind: 1. Das lange Maischekochen kostet Zeit; die Sudhausarbeit wird verlängert, statt, wie es entschieden richtiger ist, auf das thunlichst kürzeste Zeitmaass zurückgeführt zu werden. Bei Verarbeitung eines guten Malzes kann man bedeutend an Zeit im Sudhause ersparen. 2. Das lange Maischekochen kostet mehr Kohlen. 3. Durch das lange Maischekochen gehen sicherlich Stoffe in die Würze, die den Geschmack des Bieres nicht veredeln, rauh schmeckende Spelzenstoffe u. s. w. Deswegen wird auch bei Bieren, die von ganz edlem Geschmack sein sollen, nur kurzes Maischekochen empfohlen. 4. Durch das lange und kräftige Maischekochen werden die Treber unnöthig zerkleinert. Die Folge davon ist, dass die Würze schlecht läutert, dass dadurch ein Verlust an Ausbeute entsteht und die Arbeit im Sudhaus abermals unnöthig verlängert wird.

Ein drittes Diastase-Achroodextrin fand E. Prior (B. Brauer. 1896, 158) in den Producten der unvollständigen Verzuckerung von Kartoffelstärke mit Grünmalz nach der Vergährung. Nach ihm ist die Isomaltose als ein Gemenge, das in der Hauptsache aus dem Achroodextrin III und Maltose bestehen dürfte, zu bezeichnen. (Vgl. S. 870.)

Isomaltose in Würze und Bier. Auf die Meinungsverschiedenheiten zwischen H. Ost und Lintner sei verwiesen (vgl. Z. Brauw. 1896, 132).

Isomaltosefrage bespricht A. Kwisda (Jahresb. d. Mödlinger Brauerschule 1894/95). Seiner Ansicht nach steht nur fest: die Darstellung der Isomaltose aus Glucose durch Emil Fischer und zweitens das Vorkommen einer schwer vergährbaren, reducirenden Substanz im Bier. Die Identität beider Körper erscheint nach den letzten Veröffentlichungen im Zusammenhalte mit den Angaben von Lintner sehr zweifelhaft.

Wirkung von Diastase auf Stärke. Nach A. R. Ling und J. A. Baker (J. Soc. 67, 702 u. 739), sowie H. T. Brown und G. H. Morris (das. S. 709) ist die Isomaltose von Lintner ein Gemisch von Maltose mit dextrinartigen Verbindungen.

Säure des Malzes und der Würze. H. Johnson (Pet. J. brass. 1896, 328) versuchte zu ermitteln, bei welchen Temperaturen während des Maischens Milchsäure gebildet wird und in welchen Mengen.

Gemaischt wurde mit destillirtem Wasser, und zwar 1/2 Stunde und 6 Stunden lang. Mehrfach wurde nach 1/2 Stunde die Würze abfiltrirt und diese für sich noch bis zu 6 Stunden bei der betreffenden Temperatur stehen gelassen. Nach 1/2- bezw. 6stündigem Maischen wurde auf 15° abgekühlt und die Maischen bei Verwendung von 10 g Malz auf 100 cc, bei 20 g auf 200 cc und bei 50 g auf 500 cc aufgefüllt, filtrirt und im Filtrat die Säure unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indicator mit Zehntel-Kalilauge titrirt. In der Tabelle sind die cc Lauge für 100 cc Würze im Durchschnitt von 6 Versuchen angegeben.

Malz und Dauer des Versuches	Maischtemperaturen					
	20°	30°	40°	50°	60°	70°
	cc Laugeverbrauch für 100 cc Würze					
1/2 Stunde	4,5	5,5	7	8,1	7,8	7,8
6 Stunden	7,7	9	11,8	12,4	7,8	7,8
Säurezunahme	3,2	3,5	4,8	4,3	0	0

Daraus ist ersichtlich, dass die Säure zunimmt, bis einschliesslich 60°, und dass bei 70° weniger Säure gebildet wird als bei 40, 50 u. 60°. Man kann also nicht schliessen, dass die unter 70° gebildete Säure nur auf eine Extraction zurückzuführen ist, sondern sie kann auch zum Theil eine chemische oder biologische Ursache haben. Ein weiterer Versuch zeigte, dass die Säurebildung bei 65° aufhört. — Fernere Versuche, ob ein Zusatz von saurer Würze oder saurer Milch von Einfluss auf die Säurebildung sei, bei welcher Temperatur dieser Einfluss am grössten sei, und bei welcher Temperatur er ganz aufhöre, ergaben, dass bei 40° die mit saurer Würze oder saurer Milch eingeführten Milchsäure-Fermente einen ausgesprochenen Einfluss ausüben, bei 50 und 60° haben sie gar keine Wirkung. — In einer weiteren Versuchsreihe studirte Johnson den Einfluss des Alkohols und des Chloroforms auf die Säurebildung. Der Alkohol betrug 10 Proc. der Maische, das Chloroform 1 Proc. Desgleichen wurde bei einem Theil der Versuche wieder saure Würze bezw. saure Milch zugefügt. Die Maischung dauerte 6 Stunden.

	Temperatur 40°			Temp. 50°	
	Malz 1	Malz 2	Malz 3	Malz 4	Malz 5
Malz allein	11,4	14	12,4	13,2	13,4
Malz und Alkohol	11	—	12	11,8	13
Malz und Chloroform	11,4	—	12,4	13,2	13,4
Malz und Alkohol und 4 cc saure Würze	11,2	12,4	12	11,8	—
„ „ Chloroform „ 4 „ „ „	11,4	14	12,4	13,2	—
Malz und 4 cc saure Würze	24,8	—	—	13,2	—
„ „ 4 „ „ Milch	—	31,2	32,8	—	13,4

Chloroform übt keinen Einfluss auf die normale Säurebildung in der Maische aus, Alkohol vermindert die Säure etwas, man kann jedoch nicht sagen, ob er einen wirklichen Einfluss auf die normale Säurebildung ausübt. Aber sowohl der Alkohol als auch das Chloroform verhindern die Säurebildung durch die zugefügte saure Würze oder saure Milch. Die sich während des Maischens bildende Säure kann also keine Milchsäure sein, da sie sich bildet trotz der Gegenwart von Alkohol oder Chloroform, die einer Milchsäurebildung hinderlich sind; das Maximum der Säurebildung war bei 50°, die Versuche zeigten aber, dass sich bei dieser Temperatur keine Milchsäure bilden kann. Da die Säurebildung bei 40 und 50° stärker ist als bei 70°, so geht daraus hervor, dass die Säurezunahme nicht lediglich auf einen Extractiv-Vorgang zurückzuführen ist, sondern auf einen chemischen Vorgang, der sich nur bis zu 65° abspielt. — Zwei diastatische Vorzüge spielen sich während des Maischprocesses ab, einer, durch den die Stärke verzuckert wird, ein zweiter, durch den die Eiweisskörper abgebaut werden. Unter den Stärkeverzuckerungsproducten kennt man keine, die auf Phenolphtaleïn als Säure reagiren; es sind lediglich nicht saure Kohlenhydrate. Im Gegentheil hierzu bildet die Peptase aus den Eiweissstoffen Körper, die einen ausgesprochen sauren Charakter haben. Diese Körper sind bekannt unter dem Namen Säurepeptone, Amidosäuren und Amide. Aus der Constitutionsformel ist der Säurecharakter dieser Verbindungen sofort ersichtlich. Das Asparagin hat die Formel $COOH - CH(NH_2) - CH_2 - CO(NH_2)$, ist also zugleich Säure und Amid; es ist wahrscheinlich, dass es sich direct mit einem Alkali verbindet. Bei Verwendung von Phenolphtaleïn als Indicator verbraucht 1 g Asparagin 18 cc Zehntellauge bis zur scharfen Rothfärbung, und 30 cc Zehntellauge bis zur charakteristischen Rothfärbung des Phenolphtaleïns. Gegenüber Lackmus verhält sich das Asparagin noch wie eine Säure, doch ist die Reaction nicht mehr so präcise wie beim Phenolphtaleïn. — Die Asparaginsäure hat die Formel $COOH - CH(NH_2) - CH_2 - COOH$. Sie wird wahrscheinlich aus dem Asparagin durch Hydrolyse gebildet, durch die Einwirkung der Peptase, ähnlich wie die Maltose durch Hydrolyse des Dextrins durch die Diastase gebildet wird. Aus der Formel geht hervor, dass die Asparaginsäure zweimal Säure und einmal Amid ist; sie ist eine sehr starke organische Säure. Um mit 1 g Asparaginsäure eine alkalische Reaction zu erhalten, muss man 70 cc Zehntellauge zusetzen bei Anwendung von Phenolphtaleïn oder Lackmus als Indicator. Auch gegen Methylorange verhält sich die Asparaginsäure genau so wie eine Säure. Wenn sich diese Verbindungen selbst auch nicht im Malze in nennbarer Menge befinden, so sind darin doch solche von sehr ähnlicher Natur. Ebenso wie sie sich beim Maischen des Malzes mit Wasser bilden, so können sie sich in gleicher Weise während der Keimung bilden in Folge der Wirkung der Peptase auf die Eiweissstoffe. Der Abbau der Eiweissstoffe ist noch wenig studirt; man weiss nur, dass die Lösung derselben mit der Keimung fortschreitet. Brown und Morris haben den Nach-

weis geführt, dass die Diastase und Cytase während der Keimung thätig sind; die Eiweissstoffe werden sich in ähnlicher Weise von der Peptase abbauen lassen, und wir wissen, dass dabei Stoffe saurer Natur entstehen, was die Zunahme der Säure während der Keimung erklären dürfte. — Bei der Keimung bildet sich Milchsäure, die sich mit den Kalk- und Magnesiaphosphaten verbindet und dabei lösliche Phosphate erzeugt. Die Malzaschenanalysen zeigen, dass die Phosphate in der grössten Menge aus Kaliumphosphat und nur zu etwa $^1/_3$ aus Kalk- und Magnesiaphosphat bestehen. Wenn das der Fall ist, so müssten die Phosphate in der Gerste fast ebenso löslich sein wie die im Malze enthaltenen. Dem ist jedoch nicht so, wahrscheinlich weil die Phosphate und die Stickstoffsubstanzen eng verbunden und zweifellos Verbindungen sind, ähnlich denen des Caseïns mit den Milchphosphaten; dieses erscheint um so wahrscheinlicher, wenn man bedenkt, einen wie hohen Nährwerth die natürlichen Phosphate des Getreides besitzen und wie leicht sie im Vergleich zu den chemischen oder künstlichen Phosphaten assimilirt werden. (Vgl. W. Brauer. 1896, 1363.)

Zur Erzeugung heller Biere ist nach Widmaier (W. Brauer. 1896 Nr. 24) die Mitverwendung von Reis wünschenswerth.

Vorrichtung zum Anwärmen der Innenwände von Gährbottichen zur Aufbringung eines Lackanstrichs nach A. Aberle und Ph. Lohmann (D. R. P. Nr. 84973). — Ablass des Biergelägers nach F. Vollnhals (D. R. P. Nr. 85017).

Aluminium als Bekleidung von Gährbottichen empfiehlt F. Schönfeld (W. Brauer. 1896, 553).

Einfluss der Temperatur auf den Verlauf der Hauptgährung. Die durch die Erfahrung festgesetzten äussersten Grenzpunkte 3 und 8° R. für die Temperatur bei der Untergährung sind nicht sehr weit von einander entfernt und doch unterscheidet man noch innerhalb dieser Grenzen eine kältere Gährung von 3 oder 4° R. bis 6 oder $6^1/_2$° R. und eine wärmere von 4 oder 5° R. bis $7^1/_2$ oder 8° R.; dabei bezeichnet der niedrigste Grad die Anstelltemperatur, der höchste die Temperatur im Stadium der kräftigsten Kräusen.

Gährung. F. Cerny (Oesterr. Brauerztg. 1896, 1) bestätigt, dass die Temperatur einen grossen Einfluss auf die Schnelligkeit der Vergährung und alle die Gährung begleitenden äusseren Erscheinungen, als: die Kräusenbildung, das Durchfallen, den Gries, den Bruch, das Absetzen der Hefe u. s. w., ausübt. Der Unterschied eines einzigen Grades in der Gährtemperatur hat schon eine erhebliche Differenz in diesen äusseren Erscheinungen zur Folge, die sicherlich wieder von inneren, der blossen Beobachtung sich entziehenden Veränderungen abhängig sind.

Gährführung, Vergährungsgrad und Haltbarkeit des Bieres sind nach W. Windisch (W. Brauer. 1896, 1362) von der Temperatur abhängig.

Einfluss der Salpetersäure im Brauwasser auf die Gährung. Nach Evans (J. Feder. Brewing 1896, 195) reducirt die Hefe Nitrate bei der Gährung nicht zu Nitriten, assimilirt die Nitrate auch nicht.

	Sacch.-Anz. vor der Gährung	Sacch.-Anz. nach der Gährung	Vergährungsgrad
Würze allein	15,80	4,89	69,05 Proc.
„ mit 6,65 g Salpeter im hl .	15,37	4,70	69,42
„ „ 13,30 „ „ „ „	15,30	4,76	68,95
„ „ 19,95 „ „ „ „	15,25	4,90	67,87

Hefewachsthum in der Hauptgährung bei untergährigem Bier untersuchte F. Schönfeld (W. Brauer. 1896, 422). Eine Versuchsreihe ergab z. B.:

	Anstell-Temperatur ° R.	höchste erreichte Temperatur ° R.	Aussaat Zellen	höchste erreichte Hefezahl	Stickstoffgehalt der Hefe Proc.
Hefe, zum 1. Mal geführt; mit Krücke aufgezogen	5	9,2	6,4	26,6	9,71
Hefe, zum 2. Mal geführt; mit Krücke aufgezogen	5	8,3	8,8	22,4	9,75
Hefe, zum 3. Mal geführt; mit Krücke aufgezogen	5	8,1	7,9	20	10,15
Hefe, zum 4. Mal geführt, kräftig mit Lüftungsapparat gelüftet	4,5	8,6	—	25,6	9,67

Die abnehmende Erwärmung folgt der Verminderung des Hefen-Wachsthums, das wahrscheinlich unter der Einwirkung der von Gährung zu Gährung zunehmenden Stickstoffzunahme der Hefe mit wachsendem Stickstoffgehalt verringert wird, bei energischer Lüftung aber wieder eine beträchtliche Erhöhung erfährt, die auch in der Abnahme des Stickstoffgehaltes der Hefe eine deutliche Charakterisirung erhält. Aus den angeführten Zahlen berechnet sich für die Aussaat ein Durchschnitt von 7,3 Zellen, und für die Gesammt-Hefemenge nach der Vermehrung ein Durchschnitt von 24,4 Zellen, der sich vielleicht unter Berücksichtigung von einigen Zellneubildungen nach dem Absitzen der Hefe auf 27 bis 28 erhöhen könnte. Da an Aussaat gewöhnlich auf 1 hl Würze 0,45 *l* breiiger Hefe gegeben wurde, und da diese Hefengabe ein Durchschnittsmaass für die Brauereien überhaupt ist, so wird auch die Zahl 7,3 im Allgemeinen den Durchschnitt für die Aussaat in der Volumen-Einheit angeben. Dass die nach Abschluss der Hefensprossung ermittelte Höchstzahl auch der durch diese sich nur auf 2 Brauereien beziehenden Versuche festgestellten Durchschnittszahl von etwa 27 für die Gesammtheit

der Brauereien nahekommt, lässt sich nicht ohne weiteres annehmen; daraus folgt eine Vermehrung von 7,3 auf etwa 27; also von 1 auf 3,7. Bei einem sehr lauter geschlauchten Bier würden 0,3 Zellen in der Volumen-Einheit auf's Lagerfass kommen, das wären 1,1 Proc. der Gesammt-Hefemenge; bei einem Bier mit mässigem Bruch erhöht sich der Gehalt an suspendirten Hefen auf 2,5 bis 3 Proc. der Gesammt-Hefemenge. Im frisch angestellten Bottichbier sind im Cubikmillimeter durchschnittlich 7,3 . 2000 = 14 600 Hefezellen, die sich auf rund 54 000 Zellen vermehren können; davon bleiben im Bier beim Schlauchen, falls es lauter ist und vorzüglichen Bruch hat, etwa 500 bis 600 Zellen, bei mässigem Bruch nur 1500 bis 2000 Zellen. Auf dem Lagerfass kann dann die Klärung bis zum consumreichen Bier so weit fortschreiten, dass im fertigen Bier u. U. noch etwa 10 Zellen im Cubikmillimeter suspendirt sind, wobei indess das Bier schon absolut klar und feurig ist, ja dass selbst die Zahl der Hefezellen auf 0,1 und tiefer zurückgeht.

Schleimgährung erzeugender Bacillus aus englischen Bieren untersuchte L. Vandam (Bull. Assoc. 1895, 245). Bei einer Temperatur von 28 bis 30° ist der Bacillus am lebenskräftigsten. Also wird ein Verweilen der Würze durch längere Zeit bei dieser Temperatur, sei es auf dem Kühlschiffe, sei es im Gährbottich, einer raschen und gefährlichen Infection günstig sein, wenn die Würze entweder durch die Luft oder die Wände des Gefässes selbst inficirt wird. Die stark gelüfteten Würzen unterliegen eher der schleimigen Gährung als wenig gelüftete. Die schleimige Gährung ist in einer vergohrenen Flüssigkeit nicht mehr zu fürchten. Die Ursache der Krankheit ist zu suchen in einer Verunreinigung der Würze oder der Hefe.

Sarcina-Infection findet nach J. Kupfer (W. Brauer. 1896, 32) in den meisten Fällen durch Uebertragung der Krankheitskeime aus der Luft oder in Folge Verwendung sarcinahaltigen Wassers statt. Eine Einschleppung der Sarcina durch Gebrauch sarcinahaltiger Hefe dürfte weniger oft vorkommen und kann leicht durch Bezug einer von schädlichen Organismen freien Hefe vermieden werden. Die Inficirung des Bieres durch die Luft geschieht durch die in der Nähe einer Brauerei liegenden Felder und Aecker, besonders durch Kartoffel- und Rübenfelder, sowie durch den auf Feldern und Aeckern zur Verwendung kommenden Dünger. Die Ställe, die Gersten- und Malzputz-Anlagen der Brauereien sind ebenfalls Infectionsherde. Ist nun bei trockenem Wetter der Boden der Aecker und Felder, der Düngerhaufen u. dergl. ausgetrocknet, so bedarf es nur geringer Windstösse, um den Staub der angrenzenden Felder in die Brauerei zu tragen, wo derselbe Gelegenheit genug findet, in die verschiedenen Räume einzudringen. Dass die Kühlschiffe dabei am meisten in Mitleidenschaft gezogen werden, ist wohl klar. Die in der Luft durch den Staub aufgewirbelten herumfliegenden Hefen, Schimmelpilze, Bakterien, insbesondere Sarcina-Bakterien haben nun die beste Gelegenheit, das auf den Schiffen zwecks Abkühlung befindliche Bier

zu inficiren. Da die nachtheilige Wirkung der Sarcina-Infection erst im Lagerkeller nach einer gewissen Zeit zum Ausbruch kommt, so sieht sich der Brauer schwer enttäuscht, wenn das Bier beim Ausstoss nicht befriedigt, obwohl alle Erscheinungen in den verschiedensten Stadien der Bierbereitung bis zum Fassen des Bieres und selbst während dessen Nachgährung im Lagerkeller zu den schönsten Hoffnungen berechtigt hatte.

Sarcina tritt nach K. Killmaier (Böhm. Bier. 1896 Nr. 18) am häufigsten in den heissen Sommermonaten auf, wo das Obst reift, und, in die Bierwürze gelangt, begleitet sie mit anderen fremden Gährungen gewöhnlich die Essiggährung. Die Sarcina findet man in der Natur fast überall: im Wasser, in der Luft, auf Feldern und Wiesen, auf Futterpflanzen und Dünger, namentlich von Pferden u. s. w. Wurde Sarcina in die Gähr- und Lagerkeller von den Kühlschiffen aus eingeschleppt, so kann sie sich nicht so vermehren, um grösseren Schaden anzurichten, wenn man die Temperatur dieser Räume nahe auf $+3^{0}$ R. hält; deshalb sieht man die schadenbringende Wirkung derselben grösstentheils im Herbste, wo die Kellertemperatur entweder in Folge ungenügender Einrichtung steigt, in welchem Falle sich dann die Sarcina rasch vermehren kann. Für die Einschleppung der Sarcina ist auf allen Seiten vorgesorgt und sobald die Temperatur 5^{0} R. übersteigt, beginnt schon eine rasche Vermehrung derselben und die Folgen hiervon erscheinen bald. Die ausgestossenen Biere sind zwar vollkommen blank, sind sie jedoch inficirt, so werden sie beim Ausschank manchmal schon in wenigen Tagen trübe. Solche Fälle treten in Brauereien und bei Gastwirthen ein, wo das Bier oft bei einer Temperatur von 8^{0}, ja bis 12^{0} R. liegt. Ist das Bier mit Sarcina inficirt, so wird es dann in kurzer Zeit säuerlich, ja verdirbt gänzlich. Die Inficirung des Bieres durch Sarcina erfolgt entweder durch die Luft, durch das Wasser oder durch die verwendeten Rohmaterialien überhaupt. Manche Brauereien, namentlich jene, welche zur Biererzeugung Teichwasser benutzen, kennen die Schwierigkeiten mit dem im Herbste gebrauten Biere; zu dieser Zeit, wenn Alles in üppiger Vegetation sich befindet, besonders wenn die Teiche sumpfig sind, Fische, Wasserpflanzen und verschiedene andere Organismen enthalten, fehlt da auch die Sarcina nicht. Benutzt man kein abgekochtes Wasser, so genügt schon die blosse Filtration, ja auch das Abschweifen der Gähr- und Lagerkeller, um die Sarcina in das Bier einzuschleppen. Wenn man aus solchen verunreinigten Teichen das Wasser zum Kühlen der Samenhefe in der Zeugwanne, ohne kleine Schwimmer zu benutzen, verwendet, wird der Zeug verunreinigt und damit auch das Bier inficirt; auch in Folge eines unvorsichtigen Füllens der Eisschwimmer mit Eis, wenn hie und da ein Stück in den Bottich fällt, oder wenn der Schwimmer umkippt, oder wenn derselbe löcherich ist und untertaucht, wird das Bier inficirt.

Bierklärung durch Belichtung. Lässt man nach O. Reinke (W. Brauer. 1896, 400) auf gährende Bierwürzen Sonnenlicht fallen, so findet in der belichteten oder durch zerstreutes Licht erhellten

Flüssigkeitssäule eine schnelle Klärung durch rasches und dichtes Absetzen der Hefemassen statt; die nicht beleuchtete oder nur schwach erhellte Flüssigkeitssäule zeigt dagegen bis in die obersten Schichten suspendirte Hefemassen, gleichzeitig aber auch am Boden eine höhere, doch weniger dichte Hefenschicht. Da nun auch andere Lichtquellen, z. B. elektrisches Licht, analog dem in Gewächshäusern beobachteten Wachsthum, die gleiche Wirkung ausüben, im Innern der Hefezelle Spannungen auslösen oder erzeugen, so ist in der Belichtung gährender Flüssigkeiten ein Mittel gegeben, die letzteren schnell zu klären, sie schneller abzugsreif zu machen. Würde man z. B. die vordere Flüssigkeitsschicht in einem Bier-Lagerfass belichten, so würde man ein schon etwas festeres Absetzen der Hefen, mit ihnen ein Absetzen der Harz-, Eiweiss- und Glutin-Körper, bewirken, man würde also das Bier schnell und vorzüglich abzugsfähig machen. Fernerhin würde man z. B. auch durch Belichtung gährender Würzen im Bottich, etwa durch Einhängen von elektrischen Lampen, eine schnellere und bessere Klärung des Bieres erreichen, der Ausschaltung der Klärspäne, der Anwendung von Sammellinsen, von Glasbottichen, der beschränkten Belichtung von Gährkellern, von Bier in Gährbottichen und in Lagerfässern ist mithin Raum im Dienste des Erwerbs gegeben. Stellt man in Flaschen oder Cylindern Gährversuche an, bringt man die Gefässe an ein belichtetes Fenster, am besten nach Süden gelegen, kann man sich leicht von der Lichteinwirkung überzeugen. (Diese Angaben bedürfen der Bestätigung, da doch sonst besonders helle Biere durch Licht geschädigt werden.)

Einfluss des Brauverfahrens auf den Vergährungsgrad. Nach Petit (Gazette du brasseur 1896, 793) kann man in einer Brauerei bei einem gegebenen Malz und einer gegebenen Hefe den Vergährungsgrad nur herabdrücken, wenn man Rohfrucht, z. B. Reis verarbeitet oder einen Theil des Malzes zur dritten Maische zugibt; in diesem Falle kann man die Vergährung um 5 bis 7 Proc. verringern. Das Zwei-Maischverfahren gibt die gleiche Vergährung und Haltbarkeit als das Drei-Maischverfahren. Bei der Verwendung von Reis zur dritten Maische soll man die Verzuckerung genau mit Jod controliren, da diese beim Reis beim Abmaischen nur langsam vor sich geht.

Kalkanstrich für Kellerwände u. dgl. empfiehlt L. Steuber (Z. Brauw. 1896, 41), weil dadurch alle Hefezellen getödtet werden.

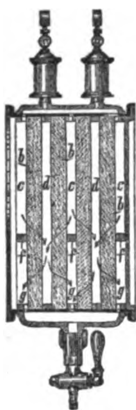
Vorrichtung zum Festhalten der Korke beim Pasteurisiren von Bier beschreibt A. Zinnemann (D. R. P. Nr. 87 782).

Zum Conserviren von Bier werden nach A. Lippke (D. R. P. Nr. 87 967) in das zu conservirende Bier aus einem anderen Bier 2 bis 3 Proc. Alkohol, ferner die in diesem Bier enthaltenen anderen flüchtigen Stoffe sammt der Kohlensäure unmittelbar hineindestillirt.

Vorrichtung zum Tränken von Bier mit Kohlensäure nach E. Adam (D. R. P. Nr. 84 137) ist wenig einfach, desgl. die von A. M. Hofmann (D. R. P. Nr. 86 395).

Bierfilter. Nach A. Willert (D. R. P. Nr. 84 229) werden die Filterkammern *c* (Fig. 182), durch welche die zu filtrirende Flüssigkeit eintritt, durch Querstücke *f* derart getheilt, dass zwei Kammern *cg* entstehen und in Folge dessen die Flüssigkeit aus der oberen Kammer *c* durch den oberen Theil der Filterschicht *b* in die hinter letzterer befindliche Kammer *d* dringt und aus derselben durch den unteren Theil der Filterschicht *b* in die Kammer *g* gelangt. Durch diese Einrichtung wird das Vermischen der Hefetheilchen, welche sich bei einem durch Abschluss des Abflussrohres erfolgenden Rückschlag von der Filterschicht loslösen, mit dem Filtrat verhindert.

Fig. 182.



Filter für Bier u. dgl. von Gebr. Kutschke (D. R. P. Nr. 86 398), — M. Hünermann (D. R. P. Nr. 84 287), — V. Lapp (D. R. P. Nr. 84 227).

Reinigungsapparat für Filtermasse von F. Jung (D. R. P. Nr. 84 228).

Zur Herstellung von Filtermaterial wird nach N. Iseli (D. R. P. Nr. 86 247) zerkleinerte Holzfaser mit einer Chlormagnesiumlösung, dann mit einer Sodalösung durchfeuchtet; es wird dadurch in der Faser Magnesiumcarbonat gebildet. Die so behandelte und getrocknete Faser wird in Retorten unter Luftabschluss bis auf wenigstens 900° erhitzt, nachdem man noch unter diese Masse kohlensauren Kalk in die Retorte eingeführt hat. Durch die aus dem Magnesiumcarbonat, welches sich bei 600° zersetzt, sich entwickelnde Kohlensäure wird ein Theil der in der Kohle zurückgebliebenen, schwer flüchtigen theerigen Substanzen ausgetrieben, während die Kohlensäure, welche der kohlensaure Kalk erst bei einer Temperatur von 800 bis 900° abgibt, die letzten Mengen der brenzlichen, schwer flüchtigen Stoffe aufnimmt und aus der Retorte mit sich fort trägt.

Bierfiltration. Nach Will (Z. Brauw. 1896, 616) sollte gesundes Bier niemals mit einem Filter in Berührung gebracht werden. Durch Filtration wird die Güte des Bieres verringert und nur eine Besserung für das Auge erreicht.

Schaumhaltigkeit des Bieres ist nach W. Windisch (W. Brauer. 1896, 1254) besonders den Albumosen zuzuschreiben. Beim Wachsthum des Malzes auf der Tenne laufen die Processe, durch welche die stärkeumbildenden Fermente entwickelt werden, denen parallel, welche die Bildung der eiweissspaltenden Enzyme bewirken; gleichzeitig mit den Stärkeabbauvorgängen verlaufen Eiweissabbauprocesse. Die eigentlichen Eiweissstoffe des Malzes werden in lösliche Formen. Albumosen, Amide und vielleicht auch Peptone übergeführt. Dieser Eiweissabbau ist um so vorgeschrittener, je länger man das Malz wachsen lässt. Ein kurz gewachsenes Malz wird voraussichtlich mehr Eiweiss vom Albumosencharakter haben als ein sehr lang gewachsenes Malz. Es

wird jedoch bei den meisten Brauern auf Bedenken stossen, nur aus dem einen Grunde ihr Malz auf kurzes Gewächs zu führen, um mehr Albumose-Eiweiss im Malz zu erzeugen. Die Gefahren, die zu kurzgewachsenes Malz im Gefolge haben kann, sind zu bekannt, und es könnte nur eine theilweise Mitverwendung eines derartigen Malzes in Frage kommen. Eine Brauerei hat bei der Herstellung lichter Biere durch Mitverwendung von ungemälztem Weizen sehr gute Erfolge, besonders bezüglich der Schaumhaltigkeit des Bieres erzielt. — Auch beim Darrprocess erleiden voraussichtlich die Eiweissstoffe wesentliche Veränderungen, die aber leider noch sehr wenig studirt sind. Als besonders günstig für vorliegende Zwecke empfehlen englische Brauer einen möglichst langen Darrprocess durchzuführen und das Malz mindestens 6 Stunden der Abdarrtemperatur auszusetzen, ja zum Schlusse noch auf der Darre zu einem Haufen zusammenzusetzen. Bei letzterer Arbeit hat man jedoch Rücksicht zu nehmen, besonders bei der Herstellung lichter Malze, auf die Thatsache, dass die Würzen oft eine Farbentiefe annehmen, die bei der Erzeugung lichter Biere unerwünscht ist. Wenn nun auch für die Zukunft an dem Grundsatz festzuhalten ist, in der Hauptsache nur lang gewachsenes Malz zu Verarbeitung zu bringen, so steht doch im Maischprocess noch ein Mittel zur Verfügung, die Zusammensetzung der Würze in Bezug auf die Eiweisskörper, insbesondere die Art der Eiweisskörper zu beeinflussen. Es ist eigenthümlich, dass oft bei der Verarbeitung vorzüglichen Malzes das Bier bezüglich der Schaumhaltigkeit zu wünschen übrig lässt. Ein vorzüglich gelöstes Malz ist zumeist reich an Enzymen, also auch an Eiweiss abbauenden Enzymen, es löst sich also leicht und vollkommen beim Maischprocess und gibt somit den Enzymen die beste Gelegenheit, ihre Thätigkeit zu entfalten. Es ist anzunehmen, dass bei der Verarbeitung derartiger vorzüglicher Malze der Mangel an Schaumhaltigkeit sehr wohl durch eine weitgehende Arbeit der Peptonisirungsenzyme, d. h. durch einen zu sehr in die Länge gezogenen Maischprocess, verursacht werden kann.

Geheimmittel für Brauereien. Das Mittel von J. Fuchs zur Conservirung und Verbesserung des Bieres besteht nach L. Aubry (Z. Brauw. 1896, 131) wesentlich aus Borsäure und Gerbstoff.

Conservesalz von H. König & Cp. ist ein Gemenge von Fluorammonium und Kieselfluorammonium. Nach W. Windisch (W. Brauer. 1896, 1202) hat es die gerühmten Wirkungen nicht.

Ilovit zum Reinigen der Bierleitungen, welches H. P. M. Frisch in Berlin mit 20 Pf. das 28 g schwere Pack verkauft, ist nach Windisch (W. Brauer. 1896, 305) lediglich rohes Aetznatron.

Bierextract von Pralle & Reese ist nach E. Prior (B. Brauer. 1896, 73) Zuckercouleur.

Weizenbierextract von W. Schüller ist nach R. Hefelmann (Ph. Centrh. 1896, 362) eine mit 4,3 Proc. Saccharin gesüsste, aus Traubenzucker bereitete Biercouleur.

Wasmuth's Malzbierextract ist ein Gemisch von Malzauszug, Kandis, Süssholzauszug u. dgl. (B. Brauer. 1896, 409).

Wieviel Liter Verkaufsbier gibt 1 hl heisse Würze. Nach E. Prior (B. Brauer. 1896, 98) erleiden die Brauereien sehr grosse Bierverluste durch die Filtrirapparate. Er gibt auf Grund seiner Wahrnehmungen die Menge Bier, welche aus 100 *l* heisser Würze erhalten werden, wie folgt an: 1. für gut eingerichtete und sehr sorgsam geleitete Brauereien 79 bis 81 *l*, im Mittel 80 *l*; — 2. für weniger gut eingerichtete und sorgsam geleitete oder gut eingerichtete und sorglos geführte Brauereien 76 bis 78 *l*, im Mittel 77 *l*; — 3. für mangelhaft eingerichtete und sorglos arbeitende Brauereien 73 bis 75 *l*, im Mittel 74 *l*.

Zur Herstellung eines in Alkohol und alkoholhaltigen Flüssigkeiten löslichen Caramel-Farbstoffs wird nach Kendall & Son (D. R. P. Nr. 86067) der Farbstoff aus einer alkalischen Caramellösung mit Säure gefällt, der Niederschlag in Filterpressen abgepresst und in dieser Form in den Handel gebracht.

Ross' Kraftbier. Ulex (Ph. Centrh. 1896, 261) hat das Ross'sche Kraftbier analysirt und das Double Brown Stout von Barclay Perkins & Cp. zum Vergleiche mit herangezogen:

	Kraftbier	Double Brown Stout
Alkohol	4,00	6,21
Extract	9,66	7,14
Freie Säure	0,23	0,25
Gesammtstickstoff	0,570	0,132
Aufgeschlossene Eiweissstoffe	3,220	—
Asche	0,333	0,448
Phosphorsäure	0,090	0,081
Gehalt der Stammwürze	14,44°	19,56°
Wirklicher Vergährungsgrad	55,40°	63,50°

Herstellung lichter Biere. Nach O. Reinke (W. Brauer. 1896, 548) liegt das gemeinsame in der Herstellung dieser feinen Biere bekanntlich in der kürzeren Kochdauer der Maischen, in der kürzeren Kochdauer der Würzen, sowie des Hopfens, fernerhin in der kälteren, doch längeren Gährführung, in der Erzielung hochvergohrener Bottichbiere und der längeren kälteren Lagerung. Die Förderung der Qualität dieser Biere erblickt man fernerhin des öfteren in der Härtung des Wassers durch Gypszusatz, der freilich leicht bei Dosen von über 100 g auf 1 hk Malz die Vergährung verzögert, wohl aber den Geschmack des Bieres herzhaft macht, sowie in der Anwendung von Reis. Letzterer wird meist bei 50° (40° R.) in der Pfanne eingemaischt, mit dem zugelassenen Theile der Hauptmaische dann weiter aufgemaischt und gekocht. Da die Verzuckerung und der Abbau des Reises nicht schnell vor sich geht, entstehen dextrinreichere, auch voll schmeckende und Schaum

haltende Biere. — Die Gefährlichkeit der Anwendung von Mais ist für diese Biere bekannt. Selbst gut entfettete und entschälte Maise geben, wie Reis verarbeitet, dem Biere zwar einen vollen Geschmack, feurigen Glanz, aber es haftet dem Biere ein roher Geschmack an, der mit Recht von feinen Bierkennern missachtet wird. — Die Ausschaltung aller Gerstenmalz-Surrogate bleibt nur erwünscht. Um die unangenehme Geschmackswirkung der Rohfruchtschalen zu vermeiden, müsste daher Zwecks besserer Verwendung von Gerste als Rohfrucht der Mahnruf an die Landwirthe gehen: „baut stickstoffarme nackte Gerste". Dieselbe wäre dann geschroten, wie Reis zu vermaischen. Sehr kurz gewachsene, kalt geführte Malze werden den Reis völlig ersetzen, die Biere werden stark Schaum haltend bei Gaben bis etwa zu $^1/_3$ des Einmaischquantums, auch wird der Rohfruchtgeschmack völlig fehlen; die Verarbeitung im Sudhause geschehe wie bei Reis. Die Vermaischung eines solchen Kurzmalzes hat also wie bei Reis zu geschehen, und jedes Malzsurrogat ist auf diese Weise ausgeschlossen. Die Verwendung niedrig vergährender Hefen für lichte Biere ist nicht zu billigen, sobald hohe Anforderungen bezüglich der Haltbarkeit an das Bier gestellt werden.

Die Erzeugung blasser Pilsener Biere wird beschrieben (D. Bierbr. 1896 Nr. 43).

Maltonweine bespricht W. Möslinger (F. Lebensm. 1896, 313); sie werden aus Malzwürzen mit Zusatz von Rohrzucker hergestellt.

Untersuchungsverfahren. Maischbecher aus Aluminium empfiehlt J. Fuchs (Z. Brauw. 1896, 227) für Malzanalysen; sie sind viel leichter als Messingbecher, sauberer und verlieren viel weniger an Gewicht.

Japanisches Bier untersuchte Saare (W. Brauer. 1896, 1036). Das mit einem japanischen Bildniss versehene, mit japanischer und lateinischer Schrift bedruckte Flaschen-Etikett trägt die Bezeichnung „Yebisu" Japan Beer Brewery Co., Meguromura Tokyo Japan. Ein zweites bandförmiges Etikett zeigt Abbildungen der Brauerei und der Mälzerei. Der Braumeister ist Deutscher. 100 g entkohlensäuertes Bier enthielten:

Alkohol	4,56 g
Extract	5,23
Maltose	1,29
Dextrin	2,41
Gesammtsäure (als Milchsäure berechnet)	0,161
Proteïn (Stickstoff × 6,25)	0,491
Asche	0,222
Phosphorsäure	0,051
Glycerin	0,120

Pilsener Biere. F. Schönfeld (W. Brauer. 1895, 1158) gibt folgende Analysen:

Name des Bieres	Scheinbarer Extractgehalt Proc.	Wirklicher Extractgehalt Proc.	Alkohol-Gew.-Proc. Proc.	Extractgehalt der Stammwürze Proc.	Scheinbarer Vergährungsgrad Proc.	Wirklicher Vergährungsgrad Proc.	Scheinbarer Extractgehalt bei der Endvergährung Proc.	Endvergährungsgrad Proc.	Im Bier war vergährbarer Extract Proc.	Farbe in 1/100 Normal-Jod-Lösung
Pilsener Bier A	3,2	4,87	3,71	11,99	73,3	59,4	2,95	75,4	0,25	5,5
Pilsener Bier B	3,25	4,87	3,6	11,78	72,4	58,6	2,35	80,0	0,9	6,5
Bier aus Stadt B., Böhmen	2,45	4,05	3,56	11,0	77,7	63,2	2,35	78,6	0,1	2,[illegible]
Bier aus L., Böhmen	3,05	4,5	3,23	10,81	72,2	58,9	2,97	72,8	0,08	6,5
Pilsener Bier aus R.	2,85	4,51	3,65	11,6	75,4	61,2	2,85	75,4	0,0	6,0
Norddeutsches Pilsener Bier I	3,0	4,5	3,4	11,10	72,8	59,2	2,75	75,2	0,25	7,5
„ „ „ II	2,43	4,30	4,12	12,34	80,3	65,1	2,1	82,9	0,33	7,5
„ „ „ III	4,5	5,9	3,16	12,0	62,5	50,8	3,25	73,0	1,25	12,0
„ „ „ IV	3,21	4,75	3,46	11,47	72,0	58,6	2,55	77,8	0,66	7,0
„ „ „ V	2,72	4,5	4,0	12,3	77,9	63,4	2,35	80,9	0,37	4,0
„ „ „ VI	3,75	5,65	4,2	13,85	72,9	59,2	—	—	—	12,0
„ „ „ VII	2,65	4,45	4,0	12,16	78,2	63,7	2,45	80,0	0,2	7,0
Dortmunder Bier	2,95	5,05	4,68	14,0	79,0	64,0	2,95	79,0	0,0	6,0

Bei der Gegenüberstellung von echten Pilsener Bieren mit norddeutschen Pilsener Bieren wären folgende Merkmale besonders hervorzuheben: 1. Das echte Pilsener Bier hat einen besonderen, ihm fast allein eigenen Hopfen-Hefengeschmack, 2. hat im Allgemeinen nicht die vermuthete Endvergährung, 3. kann deshalb nicht mit besonderem Rechte für Zuckerkranke empfohlen werden, 4. ist meistens wenig blank, schlecht haltbar, 5. leidet häufig an Hefentrübung, manchmal an Bakterientrübung. Die heimischen lichten Pilsener Biere erreichen, einige besondere Fälle ausgenommen, 1. den Hopfengeschmack des echten Pilsener nicht ganz, 2. haben im Allgemeinen annähernd Endvergährung, 3. sind vorzüglich haltbar, glanzfein, 4. für Zuckerkranke empfehlenswerth.

Zwei süddeutsche helle Biere hatten nach Angabe desselben (das. S. 1231) folgende Zusammensetzung:

	Scheinbarer Extractgehalt Proc.	Wirklicher Extractgehalt Proc.	Alkohol-Gew.-Proc. Proc.	Extractgehalt der Stammwürze Proc.	Scheinbarer Vergährungsgrad Proc.	Wirklicher Vergährungsgrad Proc.	Scheinbarer Extractgehalt bei der Endvergährung Proc.	Endvergährungsgrad Proc.	Im Bier war vergährbarer Extractgehalt Proc.
I	4,2	5,75	3,45	12,37	66,00	53,5	2,5	79,8	1,7
II	4,15	5,9	3,8	13,2	68,6	55,3	2,45	81,4	1,7

Ein neuer Typus eines hellen Bieres scheint damit geschaffen zu sein. Er vereinigt sehr niedrige Vergährung, die Eigenschaft der Münchener Biere, mit einem kräftigen Hopfenbittergeschmack und feuriger Glanzfeinheit und theilweise auch vorzüglicher Haltbarkeit.

Analyse böhmischer Biere von Kukla (Ber. Versuchanst. f. Brauind. i. Böhmen, Heft 7):

	Weinberger Biere			Biere der Actien-Brauerei Eger	
	Königsbier	Lagerbier	Gewöhnliches Bier	Lagerbier	Abzugbier
Saccharometer-Anzeige	4,22	2,81	2,93	3,03	2,74
Extract	5,86	4,36	4,36	4,71	4,07
Alkohol	3,66	3,45	3,18	3,79	2,94
Maltose	1,57	1,03	1,16	1,44	1,27
Milchsäure	0,097	0,098	0,098	0,078	0,089
Essigsäure	0,024	0,015	0,015	0,017	0,010
Eiweiss	0,464	0,408	0,387	0,404	0,350
Asche	0,232	0,193	0,189	0,207	0,168
Säure	1,59	1,45	1,42	—	—
Farbenton (cc $\frac{N}{10}$ Jodlösung in 100 Wasser)	4,8	1,1	0,8	0,70	0,64
Stammwürze	13,02	11,08	10,60	11,92	9,83
Scheinbare Vergährung	67,58	74,66	72,40	74,56	72,09
Wirkliche "	54,94	60,64	58,86	60,52	58,61

Analysen von Salvatorbier gibt Kämmerer im Jahresber. des Untersuchungsamtes Nürnberg für 1895 (vgl. J. 1895, 913):

Bezeichnung der Brauerei	In 100 cc Bier sind enthalten g					Berechnet
	Alkohol	Extract	Aschenbestandtheile	freie Säure ausgedr. in cc N.-Alkali	Glycerin	Vergährungsgrad
Actienbrauerei Nürnberg, Salvator	5,24	12,12	0,293	2,17	0,071	48,99
Gebrüder Lederer, Nürnberg, Salvator	4,19	10,32	0,352	2,37	0,126	43,30
Löwenbräu, Nürnberg, Salvator	4,20	9,71	0,312	2,20	0,109	44,83
Reif'sche Brauerei, Nürnberg, Salvator	4,81	7,79	0,347	2,09	0,146	53,80
Frhr. v. Tucher'sche Brauerei, Nürnberg, Salvator	4,81	8,16	0,292	2,05	0,177	52,67
Brauerei Geismann, Fürth, Salvator	5,92	11,14	0,279	2,28	0,097	49,36
Knöllinger, Schwabach, Salvator	3,78	11,42	0,300	3,39	0,129	38,10
Sedlmayr zum Spaten, München, Salvator	5,00	10,72	0,298	2,47	0,166	46,40
Zacherlbräu, München, Salvator	4,39	10,57	0,306	2,09	0,083	43,69
Gebrüder Lederer, Nürnberg, Patrizierbier	4,68	7,08	0,213	2,24	0,122	55,75

Analysen englischer, Münchener und Wiener Biere von Dömens (W. Brauer. 1896, 1343):

		Bass & Co. Special Stout	Bass & Co. Pale Ale	Guinness Extra Stout	Bass & Co. Strong Ale	Light Porter Ale	Allsopp Luncheon Stout	Allsopp Light Dinner Ale	Tottenham Lagerbier	Tottenham Pilsener Bier	Tottenham Münchener Bier
Scheinbarer Extractgehalt	Proc.	2,55	1,82	4,50	8,77	1,25	2,97	1,97	2,42	1,27	5,12
Wirklicher „	„	5,27	4,32	7,02	11,8	2,82	5,37	4,05	4,45	3,02	7,32
Extractgehalt der Stammwürze	„	16,80	14,96	17,61	24,2	9,65	15,58	13,01	13,16	11,55	16,64
Scheinbarer Vergährungsgrad	„	84,8	87,8	74,8	63,8	87,0	80,93	84,8	81,61	89,0	69,23
Wirklicher „	„	68,6	71,1	60,1	51,2	70,8	65,53	68,8	66,18	72,3	56,01
Alkoholgehalt	„	6,11	5,58	5,64	6,85	3,49	5,35	4,65	4,52	4,30	4,92
Zuckergehalt	„	0,8	0,76	1,03	3,81	0,6	1,53	0,70	1,08	0,71	1,84
Säuregehalt (als Milchsäure berechnet)	„	0,432	0,234	0,477	0,288	0,09	0,504	0,198	0,155	0,126	0,216
Flüchtige Säure (als Essigsäure berechnet)	„	0,034	—	0,082	0,017	0,031	0,3	—	—	—	—
Farbentiefe (Zehntel cc N.-Jodlösung)		—	—	—	2,6	1,0	24	0,9	1,6	0,46	3,8

		Münchener Lagerbiere					Wiener Märzenbier	Wiener Lagerbier
		dunkel	dunkel	dunkel	dunkel	hell		
Scheinbarer Extractgehalt	Proc.	5,55	5,59	6,30	5,50	3,60	4,17	3,77
Wirklicher „	„	7,22	7,61	7,80	7,27	5,50	6,29	5,52
Extractgehalt der Stammwürze	„	14,35	14,71	14,21	14,83	13,6	15,33	13,0
Scheinbarer Vergährungsgrad	„	61,3	59,5	55,7	62,9	73,5	72,8	71,0
Wirklicher „	„	49,7	48,3	45,1	51,0	59,6	59,0	57,5
Alkoholgehalt	„	3,7	3,7	3,33	3,93	4,20	4,75	3,89
Zuckergehalt	„	2,52	2,87	2,92	2,38	1,30	1,45	1,25
Säuregehalt (als Milchsäure)	„	—	0,15	0,16	0,20	0,17	1,15	0,15

Mikroskopisch-biologische Betriebscontrole bespricht P. Lintner (W. Brauer. 1896, 80). Von Bierwürze saugt man in eine mehr oder weniger lange sterile Glasröhre so viel ein, dass dieselbe ganz erfüllt ist, und bringt sie, nachdem sie an beiden Enden verschlossen ist, in eine wagrechte Lage. In den nächsten Tagen achtet man auf das Erscheinen von Hefeflecken oder sonstigen Trübungen. Eine Probeentnahme zum Zweck der mikroskopischen Untersuchung der Flecken ist sehr erschwert.

Bestimmung der Proteïnstoffe in Bierwürze. H. Schjerning (Z. anal. 1896, 285) versuchte als Fällungsmittel Zinnchloridlösung (50 g Zinn auf 1 *l* gelöst), Bleiacetatlösung, etwa 10proc., angesäuert mit 10 bis 12 Tropfen 45proc. Essigsäure auf 1 *l*, verdünnte wässerige Essigsäure, 15 cc 45proc. Essigsäure im Liter, Uranacetatlösung, etwa 10proc., ausserdem reines, trockenes, lamellirtes, essigsaures Eisenoxyd.

Glykosazon zur Bestimmung von Dextrose, Lävulose und Saccharose versuchten C. J. Lintner und E. Kröber (Z. Brauw. 1896, 153). Zu den Versuchen mit Dextrose wurden 1 bis 2 cc einer etwa 10proc. Dextroselösung, 19 bez. 18 cc Wasser, 1 g Phenylhydrazin und 1 bis 1,5 g 50proc. Essigsäure verwendet. Die Proben wurden 1 bis 2 Stunden im kochenden Wasserbad erhitzt, darauf mit 20 cc siedenden Wassers versetzt, die Osazone auf vorher gewogenem Filter, das mit siedendem Wasser angefeuchtet war, gesammelt, mit 60 bis 100 cc siedenden Wassers ausgewaschen und bei 105 bis 110° 3 Stunden lang getrocknet. Hauptbedingung für eine gute Bestimmung ist ein rasches Filtriren und Auswaschen. (Vgl. Z. angew. 1896, 336; F. Lebensm. 1896, 148.)

Bestimmung der Rohmaltose in Würzen. Nach L. Braun (Z. Brauw. 1896, 241) soll die Bestimmung mit Fehling'scher Lösung sofort nach dem Abläutern ausgeführt werden.

Malzuntersuchungen empfiehlt E. Prior (B. Brauer. 1896, 577) für jede Brauerei.

Bestimmung des Wassergehaltes im Malz. H. Kral (Ph. Centrh. 1896, 105) findet auffallende Unterschiede beim Trocknen des Malzes im Uhrglas und Trockenfläschchen.

Bestimmung der im Malze vorgebildeten Kohlehydrate. Nach Ansicht englischer Gährungschemiker geben die vorgebildeten löslichen Kohlenhydrate, ebenso die uncoagulirbaren Eiweissstoffe und das Verhältniss dieser beiden Malzbestandtheile zu einander gute Anhaltspunkte für die Beurtheilung des Malzes, insbesondere der Arbeitsweise auf der Tenne. G. H. Morris (J. Fed. Inst. of Brewing 1896, 224) findet nun, dass beim Digeriren von Malzschrot mit Wasser bei 15,5° während der ersten 3 Stunden keine diastatische Einwirkung stattfindet. Nach dieser Zeit werden die Stärkekörner angegriffen und Maltose gebildet. Die wasserlöslichen Kohlehydrate können nicht durch

Gährung bestimmt werden (vgl. W. Brauer. 1896, 566). — Morris schliesst: 1. Wenn Malzschrot mit Wasser bei 15,5° digerirt wird, findet während der ersten 3 Stunden keine diastatische Einwirkung statt. Nach dieser Zeit werden die Stärkekörner angegriffen und Maltose gebildet. — 2. Verläuft die Extraction bei höheren Temperaturen, so beginnt die Einwirkung der Diastase früher und ist um so kräftiger, je höher die Temperatur ist. Die diastatische Wirkung ist jedoch zwischen 15 und 21° noch nicht beträchtlich. — 3. Je mürber ein Malz ist, um so grösser ist die Wirkung der höheren Temperaturen. — 4. Ein ziemlich constantes Verhältniss besteht zwischen den vorgebildeten wasserlöslichen Kohlenhydraten, bestimmt aus der Differenz, und den wirklichen Zuckern des Malzes. Dieses Verhältniss kann dazu benutzt werden eins ins andere umzurechnen. — 5. Kein solches Verhältniss scheint zu bestehen zwischen den vorgebildeten löslichen Kohlenhydraten und den Zuckern, bestimmt durch Gährung oder berechnet aus dem Reductionsvermögen. Letztere Methode liefert also ungenaue und irreführende Ergebnisse.

Bestimmung der Farbentiefe von Malzwürzen durch Vergleich mit Jodlösung beschreibt E. Jalowetz (Mitth. Oesterr. Versuchs. f. Brauereien 1896).

Zur Bestimmung von Salicylsäure in Bier und dergleichen titrirt F. Freyer (Chemzg. 1896, 820) das Destillat mit Bromlösung.

Zur Bestimmung von Fluor in Bier fällt W. Windisch (W. Brauer. 1896, 449) mit Kalkwasser und prüft den Niederschlag im Platintiegel durch Uebergiessen mit Schwefelsäure und Glasätzen. — J. Brand (Z. Brauw. 1896, 396) macht Bemerkungen dazu.

Vergährungsgrad bespricht E. Ehrich (Z. Bierbr. 1896, 364). 250 cc Bier werden in einem Halbliter fassenden Erlenmeyer-Kolben, der mit einem Wattebausch verschlossen wird, ungefähr auf $^1/_3$ eingekocht, um das Bier zu entgeisten und zu sterilisiren. Nach der Abkühlung wird dann mit der Platinöse eine Spur Reinhefe zugefügt und bei 25° das Ende der Gährung abgewartet. Nun wird die Flüssigkeit sammt der Hefe mit Wasser auf 250 cc aufgefüllt und filtrirt. Von dem Filtrate werden dann 150 cc entgeistet, der Rückstand wird nach dem Erkalten wieder auf 150 cc aufgefüllt und in der so erhaltenen Flüssigkeit das specifische Gewicht bestimmt. Ausserdem wird eine zweite Probe des Bieres zur Bestimmung seiner Vergährungsgrade und des Extractgehaltes seiner Stammwürze direct analysirt. Aus dem Extractgehalte der Stammwürze und dem oben gefundenen Extractgehalte des vollkommen vergohrenen Bieres wird dann der „Endvergährungsgrad“ des Bieres berechnet. Derselbe gibt also an, bis zu welcher Höhe der wirkliche Vergährungsgrad im äussersten Falle gelangen kann. Und die Differenz zwischen dem Endvergährungsgrade und dem wirklichen Vergährungsgrade des Bieres sagt uns, wie viel Procent vergährbare Substanz im

consumfertigen Biere noch vorhanden ist. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse einiger solcher Untersuchungen zusammengestellt:

Bezeichnung des Bieres	Specifisches Gewicht	Scheinbarer Extract Proc. B.	Wirklicher Extract Proc. B.	Alkohol Proc.	Extract der Stammwürze Proc. B.	Scheinbarer Vergährungsgrad Proc.	Wirklicher Vergährungsgrad Proc.	Endextract Proc. B.	Endvergährungs-grad Proc.
1. helles Bier I aus W. .	1,0157	3,925	5,76	4,01	13,47	70,86	57,24	5,375	60,10
2. helles Bier II aus W.	1,0145	3,625	5,28	3,86	12,73	71,52	58,52	4,700	63,08
3. dunkles Bier aus W. .	1,0167	4,175	5,81	3,85	13,22	68,42	56,05	5,125	61,23
4. dunkles Bier aus L. .	1,0171	4,275	6,27	4,39	14,66	70,84	57,23	5,300	63,85
5. helles Bier aus L. . .	1,0166	4,150	6,14	4,54	14,76	71,90	58,40	4,950	66,46
6. dunkles Bier aus M. .	1,0248	6,195	7,68	3,30	14,01	55,78	45,18	5,550	60,39

Vergährungsgrad der bayerischen Biere. E. Prior (B. Brauer. 1896, 14) vertheidigt den Satz: „Bayerische Biere besitzen in der Regel einen Vergährungsgrad von 48 Proc. und darüber, mindestens aber einen solchen von 44 Proc. (J. 1895, 915). — W. Windisch (W. Brauer. 1896, 27) ist damit nicht einverstanden. — Der Bayerische Brauerbund spricht sich ebenfalls entschieden dagegen aus (Z. Brauw. 1896, 69 u. 213).

Gährversuche im Laboratorium und Gährungen in der Praxis vergleicht Hantke (Am. Bierbr. 1896, 213). Darnach ist die Farbtonverminderung in Folge der Gährung im Laboratorium und im Betrieb gleich. Durch die Gährung im Laboratorium bei 15° R. wird die Hauptmenge der Kohlensäure in 24 Stunden entwickelt, im Durchschnitt $^2/_3$ bis $^3/_4$ der Gesammtkohlensäure. Der Verlust an Gesammtextract ist im Durchschnitt im Laboratorium grösser als bei der Gährung im Keller. Fehling'sche Lösung reducirende Substanzen, sog. Rohmaltose, vergähren ebenfalls im Laboratorium in grösserem Maasse als im Keller. Dagegen ist das Resultat in Betreff des Verhaltens stickstoffhaltiger Körper umgekehrt.

Alkoholbestimmung durch das Ebullioscop bespricht F. Freyer (Z. angew. 1896, 655).

Uebersicht über den Materialverbrauch, die Biererzeugung, sowie die Steu[er]… thum Luxemburg währe[nd]…

Verwaltungsbezirke beziehungsweise Betriebe	Zahl der im Betrieb gewesenen Brauereien	Verbrauch an steuerpflichtigen Braustoffen in den Bierbrauereien						
		Getreide			Malzsurrogate			
		Geschrot. Gerstenmalz	Geschrot. Weizenmalz	Sonstiges Getreide	Reis	Zucker aller Art	Syrup aller Art	Sonst. Malzsurrogate
		hk	hk	hk	hk	hk	hk	hk
Ostpreussen	188	248 190	514	—	6957	144	—	324
Westpreussen	96	139 114	54	—	1876	30	—	413
Brandenburg	558	944 167	180 294	768	771	15119	1502	1231
Pommern	255	140 348	552	—	3086	311	25	471
Posen	143	91 019	12 140	—	576	58	3	436
Schlesien	743	525 260	169	—	2021	857	10	1852
Provinz Sachsen mit Enklaven	555	450 082	6 511	—	1095	3098	66	1716
Schleswig-Holstein	596	236 831	—	—	2652	2287	4	770
Hannover	371	275 075	1 470	—	5608	255	40	304
Westfalen	736	585 425	33	—	6470	15	—	33
Hessen-Nassau	286	400 074	39	—	2611	602	1	29
Rheinland	860	850 631	9	788	29427	1103	—	595
Hohenzollern	221	31 452	—	—	128	—	—	—
Königreich Preussen	5598	4 917 668	201 785	1556	63278	23879	1651	8179
Königreich Sachsen	696	704 919	86	760	515	1263	10	2802
Grossherzogth. Hessen	173	253 389	—	—	2474	10	—	—
Mecklenburg	344	72 333	—	1	2883	401	46	210
Thüringen einschl. Allstedt	762	472 538	159	—	161	153	—	411
Oldenburg	69	34 313	1	—	712	39	—	21
Braunschweig	69	101 275	186	—	808	157	5	170
Anhalt	70	79 593	272	—	188	632	6	328
Lübeck	24	21 692	—	—	—	41	—	134
Bremen (ausschliessl. 3 Exportbrauereien)	16	49 515	—	—	2604	948	—	180
Hamburg	26	117 073	153	—	2159	1028	39	857
	7847	6 824 308	202 642	2317	75782	28551	1757	13292
Dagegen im Etatsjahre 1894/95	8029	6 246 062	186 680	2894	67805	27922	1651	11712
Ausserdem Luxemburg 1895/96	13	31 233	—	—	411	—	—	—

…zahlung der Brauereien im deutschen Brausteuer-Gebiet und im Grossherzog-…
…des Etatsjahres 1895/96.

Biererzeugung in den Bierbrauereien			Betrag der		Verhältnisszahlen			
					Von dem gewonnenen Bier war in Procenten		Zu 1 hl Bier aller Sorten wurden durchschnittlich nebeneinander verwendet	
ober-gähriges	unter-gähriges	Ueber-haupt	von den Brauereien gezahlten Brausteuer	an die Brauereien für ausgeführtes Bier zurückvergüteten Brausteuer	ober-gähriges	unter-gähriges	Getreide und Reis	Malz-surrogate
hl	hl	hl	Mark	Mark	Proc.	Proc.	k	k
315 262	802 362	1 117 624	1 026 926	—	28	72	22,88	0,04
145 197	552 440	697 637	570 387	15 283	21	79	20,22	0,06
2 043 826	3 756 315	5 800 141	4 645 093	3 168	35	65	19,41	0,31
105 619	655 758	761 377	583 487	—	14	86	18,91	0,11
213 729	382 341	596 070	418 340	—	36	64	17,40	0,08
978 130	2 194 648	3 172 778	2 183 648	—	31	69	16,62	0,09
588 962	2 011 274	2 600 236	1 871 719	3 280	23	77	17,60	0,19
268 499	1 124 091	1 392 590	980 542	13 382	19	81	17,20	0,22
132 889	1 367 102	1 499 991	1 134 899	1 438	9	91	18,81	0,04
90 322	2 726 651	2 816 973	2 363 443	161	3	97	21,01	0,00
12 093	1 938 731	1 950 824	1 616 871	7 306	1	99	20,64	0,03
681 260	3 811 259	4 492 519	3 545 094	26 571	15	85	19,61	0,04
3 872	135 890	139 762	127 828	2 785	3	97	22,60	—
5 579 660	21 458 862	27 038 522	21 018 277	73 324	21	79	19,17	0,12
1 663 486	2 805 049	4 468 535	2 840 305	—	37	63	15,81	0,09
507	1 165 766	1 166 273	1 024 147	14 552	0	100	21,94	0,00
129 238	346 009	475 247	306 898	—	27	73	15,83	0,14
204 020	2 162 748	2 366 768	1 798 681	3 373	9	91	19,98	0,02
27 581	157 364	184 945	143 678	—	15	85	18,94	0,03
28 408	521 149	549 557	402 069	—	5	95	18,61	0,06
89 562	331 962	421 524	327 554	—	21	79	18,99	0,23
31 958	78 333	110 291	88 555	3 685	29	71	19,67	0,16
17 701	252 501	270 202	217 438	7 807	7	93	19,29	0,42
111 993	561 758	673 751	492 936	16 180	17	83	17,72	0,29
7 884 114	29 841 501	37 725 615	28 655 538	118 921	21	79	18,83	0,12
7 111 305	26 856 048	33 967 353	26 468 149	109 614	21	79	19,15	0,12
1 488	130 700	132 188	126 662	7 284	1	99	23,94	—

Vergleichende Zusammenstellung des muthmaasslichen Bierverbrauchs in den deutschen Steuergebieten und im deutschen Zollgebiet. (Vgl. J. 1895, 920.)

Steuergebiete	1881/82	1891/92	1892/93	1893/94	1894/95	1895/96
1. Brausteuergebiet.						
Biergewinnung . . 1000 hl	21 316	32 632	33 171	34 385	33 974	37 733
Einfuhr . . . . 1000 „	736	1 941	2 097	2 218	2 226	2 362
Ausfuhr . . . . 1000 „	684	336	325	319	284	375
Verbrauch überhaupt 1000 „	21 368	34 237	34 943	36 284	35 916	39 720
„ für den Kopf Liter	62,3	87,9	88,7	91,1	88,9	97,1
2. Bayern[1]).						
Biergewinnung . . 1000 hl	12 341	14 490	15 104	15 025	15 186	16 034
Einfuhr . . . . 1000 „	37	49	50	52	53	59
Ausfuhr . . . . 1000 „	890	2 199	2 302	2 388	2 387	2 472
Verbrauch überhaupt 1000 „	11 488	12 340	12 852	12 689	12 852	13 621
„ für den Kopf Liter	216,3	219,4	227,3	222,6	223,5	235,8
3. Württemberg.						
Biergewinnung . . 1000 hl	3 248	3 454	3 749	3 478	3 493	3 885
Einfuhr . . . . 1000 „	33	81	92	95	94	106
Ausfuhr . . . . 1000 „	71	63	64	59	60	62
Verbrauch überhaupt 1000 „	3 210	3 472	3 777	3 514	3 527	3 929
„ für den Kopf Liter	162,4	169,9	184,2	171,1	171,0	188,9
4. Baden[1]).						
Biergewinnung . . 1000 hl	1 189	1 643	1 714	1 710	1 728	1 914
Einfuhr . . . . 1000 „	100	169	180	185	184	185
Ausfuhr . . . . 1000 „	62	162	169	176	176	199
Verbrauch überhaupt 1000 „	1 227	1 650	1 725	1 719	1 736	1 900
„ für den Kopf Liter	77,9	99,2	103,0	102,1	102,5	110,5
5. Elsass-Lothringen.						
Biergewinnung . . 1000 hl	942	875	912	907	869	997
Einfuhr . . . . 1000 „	156	250	269	281	275	325
Ausfuhr . . . . 1000 „	275	70	58	48	32	30
Verbrauch überhaupt 1000 „	823	1 055	1 123	1 140	1 112	1 292
„ für den Kopf Liter	52,5	65,6	69,6	70,5	68,6	78,8
6. Deutsches Zollgebiet (einschliesslich Luxemburg).						
Biergewinnung . . 1000 hl	39 109	53 205	54 780	55 623	55 369	60 695
Einfuhr . . . . 1000 „	103	283	353	428	465	547
Ausfuhr . . . . 1000 „	1 024	612	577	590	576	647
Verbrauch überhaupt 1000 „	38 188	52 876	54 556	55 461	55 258	60 595
„ für den Kopf Liter	84,9	105,5	107,8	108,5	106,8	115,8

1) Die Zahlen für Bayern beziehen sich auf die Kalenderjahre 1881 bis 1895, für Baden auf die vom 1. December bis 30. November gehenden Steuerjahre 1881 bis 1895, also vom 1. December 1880 bis 30. November 1895.

Bemerkung. Die am Anfange und Schlusse eines jeden Jahres vorhandenen Biervorräthe sind nicht ermittelt und deshalb bei Berechnung des muthmaasslichen Bierverbrauchs nicht berücksichtigt.

Biererzeugung und Malzverbrauch Bayerns betrug:

Kalenderjahr	Braunbier-erzeugung hl	Weissbier-erzeugung hl	Gesammt-Biererzeugung hl	Malz-verbrauch hl
1880	11 583 203	238 712	11 821 915	5 140 698
1881	12 083 792	257 782	12 341 574	5 344 685
1882	11 871 796	245 778	12 117 574	5 246 618
1883	12 018 475	251 879	12 269 854	5 344 884
1884	12 356 293	256 772	12 613 065	5 504 981
1885	12 419 757	245 908	12 665 665	5 569 113
1886	12 848 068	248 169	13 096 237	5 805 598
1887	13 461 786	243 031	13 704 817	6 116 439
1888	13 312 034	213 757	13 525 791	6 066 139
1889	14 064 842	212 228	14 270 070	6 439 144
1890	14 215 247	205 648	14 419 894	6 478 770
1891	14 285 962	196 741	14 482 703	6 490 132
1892	14 892 490	204 212	15 096 702	6 797 180
1893	14 834 590	184 707	15 019 297	6 730 112
1894	14 992 926	186 934	15 179 860	6 765 428

In Württemberg wurde Bier gewonnen:

	1894/95	1893/94
untergähriges (Braunbier) .	3 438 505 hl	3 414 022 hl
obergähriges (Weissbier) . .	54 646 „	64 043 „
überhaupt	3 493 151 hl	3 478 065 hl

An Braustoffen wurden im Etatsjahre 1894/95 im Vergleich zum Vorjahre zur Biererzeugung verwendet:

	1894/95	1893/94
Malz	839 353 hk	813 534 hk
Reis	21 770 „	15 237 „
sonstige Surrogate	35 „	60 „

Biererzeugung in Oesterreich:

	1895	1894
Böhmen	8 182 715 hl	7 605 855 hl
Niederösterreich	3 658 731 „	3 484 181 „
Mähren	1 604 033 „	1 520 664 „
Oberösterreich	1 109 438 „	1 010 906 „
Galizien	954 394 „	927 786 „
Steiermark	794 381 „	719 251 „
Schlesien	455 905 „	422 692 „
Salzburg	377 531 „	357 073 „
Tirol und Vorarlberg . .	322 979 „	288 891 „
Kärnten	188 425 „	172 821 „
Bukowina	110 180 „	95 234 „
Krain	91 716 „	84 695 „
Küstenland	54 028 „	39 946 „
zusammen	17 904 456 hl	16 729 995 hl

Bierbrauerei in Belgien:

	Zahl der betriebenen Brauereien	Menge des deklarirten Schrotes k	Deklarirter Raumgehalt des Maischbottichs hl
1895	2914	161 638 135	116 992,39
1894	2900	153 334 790	126 906,61
1893	2875	150 702 663	142 503,68
1892	2840	144 994 363	165 846,59
1891	2832	141 178 131	197 074,99
1890	2786	141 315 072	243 842,19
1889	2788	136 196 344	297 200,84
1888	2759	130 483 468	346 636,80
1887	2702	125 407 977	481 174,95
1886	2685	108 458 845	703 792,20

Bierbrauerei in Russland. Die Biererzeugung betrug in Wedro (à 12,3 *l*) in den Jahren:

1890	32 209 000 Wedro	oder	3 961 700 hl
1891	30 646 000 „	„	3 769 500 „
1892	31 299 000 „	„	3 849 800 „
1893	31 244 000 „	„	3 843 000 „
1894	34 097 000 „	„	4 193 900 „

Bier in der Schweiz:

	1895	1894	1893
Bierproduction	1 630 000 hl	1 450 000 hl	1 600 000 hl
Biereinfuhr .	62 936 „	61 412 „	54 147 „
Bierausfuhr .	8 230 „	6 954 „	8 666 „

Englands Bierbrauerei (1 Barrel = 163,5 *l*):

	1895	1894	1893
England und Wales	28 142 809 Barrels	27 757 347 Barrels	27 697 013 Barrels
Schottland . . .	1 865 765 „	1 804 141 „	1 716 868 „
Irland	2 727 716 „	2 667 015 „	2 678 383 „
zusammen	32 736 290 Barrels (oder 53 523 833 hl)	32 228 503 Barrels	32 092 264 Barrels

Von diesen Mengen waren zur Ausfuhr nach den fremden Ländern und britischen Colonien bestimmt:

	1895	1894	1893
England und Wales .	258 388 Barrels	230 068 Barrels	261 189 Barrels
Schottland	232 673 „	237 824 „	217 738 „
Irland	19 486 „	15 149 „	18 987 „
zusammen	510 547 Barrels	483 041 Barrels	497 914 Barrels

Im letzten Jahre wurden 20 128 397 hl Malz und Rohfrucht und 1 155 267 hk Zucker zur Biererzeugung verwendet.

Bier in Italien:

	Production hl	Einfuhr hl	Ausfuhr hl	Verbrauch Gesammt	Verbrauch für den Kopf l
1879	112 329	43 255	140	155 444	0,605
1880	116 217	46 856	329	162 744	
1881	127 364	55 121	312	182 173	
1882	131 255	56 505	832	186 928	
1883	121 955	62 731	352	184 334	0,749
1884	130 271	67 455	304	197 422	
1885	163 189	79 717	304	242 602	
1886	164 451	83 469	245	247 675	
1887	147 960	85 740	344	233 356	0,812
1888	161 879	79 117	240	240 756	
1889	144 687	92 514	669	236 532	
1890	160 942	99 483	138	260 287	
1891	157 890	94 481	164	252 207	0,584
1892	106 097	68 686	167	174 616	
1893	108 524	58 941	.	167 465	
1894	89 845	50 716	166	140 395	
1895	107 067	56 166	255	162 968	

Wo wird am meisten getrunken? E. Struve (W. Brauer. 1896, 309) gibt folgende Zusammenstellung des Alkoholverbrauchs für den Kopf der Bevölkerung:

Länder	Wein l	Bier l	Branntwein l	Alkoholconsum (100 Proc.) im Wein l	im Bier l	im Branntwein l	Gesammt-Alkoholconsum l
Belgien	3,7	169,2	14,1	0,22	6,76	4,7	11,68
Frankreich . . .	103,0[1]	22,4	12,42	6,18	0,90	4,04	11,12
Dänemark . . .	1,0	33,3	26,7	0,07	1,33	8,9	10,30
Deutschland . . .	5,7	106,8	13,2	0,34	4,27	4,4	9,01
Grossbritannien .	1,7	145,0	8,4	0,13	5,80	2,8	8,73
Schweiz	55,0	37,5	9,3	3,30	1,50	3,1	7,90
Oesterreich-Ungarn	22,1	35,0	12,45	1,54	1,40	4,15	7,09
Holland	2,6	29,0	14,1	0,18	1,16	4,7	6,14
Russland	3,3	4,7	14,1	0,26	0,19	4,7	5,15
Norwegen . . .	1,0	15,3	12,0	0,07	0,61	4,0	4,68
Vereinigte Staaten	1,8	47,0	7,74	0,14	1,88	2,58	4,60
Schweden . . .	0,4	11,0	4,8	0,03	0,44	1,6	2,07

Der Absynthconsum, dessen verheerende Wirkungen für die Volksgesundheit allgemein bekannt sind, ist in Frankreich in erheblich stärkerem Steigen als der Bierconsum begriffen und zugleich schneller angewachsen, als der Weinconsum in Folge mangelhafter Ernten zeitweilig zurückgegangen ist. Nach amt-

1) Darunter 7 Liter Obstwein (Cider).

lichen Mittheilungen wurden in Frankreich im J. 1880 18000 hl Absynth getrunken, 1885 bereits 50000 hl, 1888: 72000 hl, 1891: 91000 hl, 1893: 108000 hl und für 1895 hat man amtlicherseits den Consum auf mindestens 120000 hl angenommen.

Spiritus.

Entstehung von Zucker und Stärke in ruhenden Kartoffeln. Werden nach W. Bersch (Oesterr. Zucker. 1896, 793) Kartoffeln längere Zeit hindurch niederen Temperaturen, die jedoch über dem Punkte liegen, bei welchem die Kartoffeln gefrieren, ausgesetzt, so wird ein Theil der Stärke in Zucker umgewandelt. Die hierbei entstehenden Zuckerarten sind Rohrzucker neben Dextrose, es kann jedoch auch Dextrose der Hauptsache nach entstehen. Es ist nicht ausgeschlossen, dass hierauf die Reaction des Zellsaftes von Einfluss ist. Werden süsse Kartoffeln wieder auf gewöhnliche Temperatur erwärmt, so wird ein Theil des Zuckers verathmet, und zwar ist dann die Intensität der Athmung bedeutend stärker, als jene nicht süsser Kartoffeln. Ein anderer Theil des Zuckers wird wieder in Stärke umgebildet. Nach Versuchen beträgt letztere Menge ungefähr 62 Proc., es ist jedoch anzunehmen, dass auch hier die Sorte und auch die Individualität einzelner Knollen mitbestimmend ist.

Rosteinsatz für Henzedämpfer von V. Beutel (D. R. P. Nr. 85302). Um das Verstopfen des im unteren Theil des Dämpfers angebrachten Rostes zu verhindern, wird ein zwischen den Stäben des Rostes bewegbarer Rechen *c* (Fig. 183) angebracht, welcher beim Ausblasen des Maischgutes aus dem Dämpfer durch Hebel und Gestänge von aussen hin- und herbewegt wird und die Reinigung der Rostfugen bewirkt.

Maisch- und Austrebermaschine von Gebr. Dietsche (D. R. P. Nr. 85151).

Mischapparat für Maisch- und Kühlbottiche von E. Müller (D. R. P. Nr. 86248) besteht aus einem innen und aussen

Fig. 183.

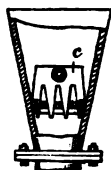
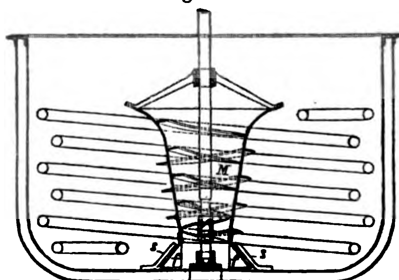


Fig. 184.



mit Schraubengängen von entgegengesetzter Steigung versehenen, vortheilhaft birnenförmigen Hohlkörper *M* (Fig. 184), welcher in Rotation

versetzt wird. Durch die Rotation dieses Hohlkörpers wird die Maische innerhalb desselben hochgehoben und ausserhalb niedergedrückt, oder umgekehrt. Der untere Theil des inneren Schraubenganges kann als volle Schnecke ausgebildet sein. Zur Erhöhung der Mischwirkung sind Rührflügel *f* und feststehende Stäbe *s* angeordnet.

Uebermässige Säure in der reifen Kartoffelmaische in Folge von faulen Kartoffeln gab nach G. Heinzelmann (Z. Spirit. 1896, 353) sehr schlechte Vergährung. Als nun die Kartoffeln mit blasendem Sicherheitsventil des Henze stärker gedämpft wurden, erhielt man eine Maische, in der sich kaum noch Kartoffelstückchen vorfanden. Bei 65° (52° R.) wurde gemaischt. Beim Kühlen der Maische bei etwa 35 bis 40° R. setzte man $^3/_4$ Liter frischen sauren schwefligsauren Kalkes der Maische im Vormaischbottich zu; der Zusatz der Hefe erfolgte bei 23° R., und die Anstelltemperatur war 15° R. Die süsse Maische zur Hefe wurde von jetzt ab gesiebt und die Hefe mit neuer Reinhefe Rasse II angestellt. Auch wurde beim Einmaischen des Hefengutes 100 cc mit Milchsäure-Reinzucht geimpfter Maische zugesetzt. Die Spiritusausbeute war nun gut.

Vergährbarkeit von Kartoffelmaischen. G. Heinzelmann (Z. Spirit. 1896, 32) hat aus den Ergebnissen einer Brennerei in Posen folgende Tabelle über die Kartoffelsorten, den Zuckergehalt der süssen und die Vergährung der reifen Maische zusammengestellt; die Zahlen sind Durchschnittszahlen von mehreren Tagen in der Zeit von Anfang Januar bis März 1895. Es zeigt sich, dass bei gleicher Hefenführung und bei gleichem Malz (Gerste und Hafer) die Vergährungen der Daber'schen Kartoffel und die der gelben Rosen immer niedrig (1,2°), dagegen die Vergährungen der übrigen neueren Sorten stets höher (1,6 bis 4,0° B.) waren. Die einzelnen Kartoffelsorten sind in derselben Reihenfolge, wie in der Tabelle angegeben, verarbeitet worden.

Kartoffelsorten	Saccharom. der süssen Maische	Saccharom. der reifen Maische
Gelbe Rose	25	1,3
Juno	24,5	1,7
Reichskanzler	24,7	4,0
Gelbe Rose	24	1,2
Athene	23,8	1,6
Athene und Reichskanzler	24,5	1,8
Simson	24	2,3
Gelbe Rose	23	1,2
Daber	23	1,2
Fürst von Lippe	24	2,6
Fürst von Lippe und Daber	24	1,8

Vergährung von Kartoffelmaischen. Ganske (Z. Spirit. 1896, 41 u. 137) meint, manche neue Sorten geben schlechtvergährende Maischen. — W. Paulsen (das. S. 112) fordert zur Entscheidung dieser Frage eingehendere Versuche; man soll die Ursache durch chemische

Untersuchung derselben ermitteln und versuchen, ob durch geeignete Mittel, als stärkeres Dämpfen, grösseren Malzzusatz u. a., das Uebel zu beseitigen ist. Ausserdem ist aber durch Versuche im Felde und in der Brennerei zu ermitteln, ob nicht doch die schwerer vergährende Sorte vortheilhafter ist.

Maischen verschiedener Kartoffelsorten. Nach J. Scheibner (Z. Spirit. 1896, 223) müssen die Kartoffeln reif sein. Von den späteren Sorten zeichnen sich besonders unvortheilhaft aus: „Simson“, „Grosser Kurfürst“, „Athene“, „Achilles“, „Anderson“ und alle spätreifenden kleinknolligen Arten, denen eine dichtere Einlagerung der Stärkekörnchen in dem engmaschigen Zellengewebe eigenthümlich ist. Alle diese Arten enthalten dann unentwickelte, also unreife Stärke, die schwer löslich ist und zähflüssige schwergährige Maischen ergaben. Die Stärke bildet in diesem Stadium wahrscheinlich ein zu der Gruppe der Achroodextrine gehörendes Uebergangsproduct, denn sonst würde das durch langes Lagern der Kartoffeln im Boden oder in den Mieten eintretende, sogenannte Nachreifen, bez. die bessere Löslichkeit der Stärke nicht erfolgen, wie weiter gezeigt werden soll. Ungleich besser verhalten sich in dieser Beziehung alle grossknolligen, also mit weitmaschigem Zellengewebe versehenen Kartoffeln, wie „Imperator“, „Blaue Riesen“, „Professor Orth“, „Wissman“, „Augusta Victoria“, „Prof. Jul. Kühn“, „Seed“, „Juno“ u. A. Der reichliche Wassergehalt der Zellensubstanz scheint bei der Ausbildung des Stärkekorns eine bedeutende Rolle zu spielen. Abgesehen von diesem Unterschied zwischen klein- und grossknolligen Kartoffeln, kann behauptet werden, dass ein- und dieselbe Sorte sich auf verschiedenen Gütern bez. Böden häufig verschieden verhält, selbst wenn letztere gleichartig beschaffen sind. Es wäre also verfehlt, eine Sorte im Allgemeinen als hervorragend anzupreisen, weil sie sich auf diesem oder jenem Gute vorzüglich bewährt hat. Deshalb ist es Sache jeder Brennereiwirthschaft, durch systematischen Versuchsanbau neuerer bewährter Sorten festzustellen, welche davon sich für das Gut, bezw. für die jeweilige Bodenart am besten eignet. Wie gross der Unterschied ist in der Vergährungsfähigkeit einer Sorte Kartoffeln auf verschiedenen Gütern trotz annähernd gleichartigen Bodenverhältnissen, davon gibt folgende, aus des Verfassers Tagebuch der letzten Brennperiode sich ergebende Zusammenstellung (siehe S. 935) ein anschauliches Bild.

Die Anwendung spaltpilzfeindlicher Stoffe im Brennereibetriebe versuchte F. Rothenbach (Z. Spirit. 1896, 361). Die Ergebnisse der Arbeit lassen sich dahin zusammenfassen: 1. Als specifische Spaltpilzantiseptika haben sich nur Formaldehyd und Flusssäure erwiesen. — 2. Trotzdem eignet sich auch andere anorganische Säure mehr oder minder zur Hefeführung. — 3. Die besten Ausbeuten in Dickmaischen wurden mit der Salzsäurehefe erzielt. — 4. Unter dem Einfluss der einzelnen Desinfectionsmittel werden die morphologischen und physiologischen Eigenschaften der Heferassen in verschiedener Weise

Brennereigut	Kartoffelsorte	Stärkegehalt Proc.	Saccharom.-Anzeige in Proc. der angestellten Maische	der reifen Maische	Bemerkungen
B.	Reichskanzler	22 bis —	24 bis 26	1,2 bis 1,8	
T.	„	23 „ 23,3	23 „ 24	2,5 „ 3,0	
L.	„	19,8 „ —	25 „ —	1,4 „ 1,6	Tiefcultur
R.	„	21,7 „ —	23 „ 24	0,7 „ 0,8	Tiefcultur u. drainirt
T.	Simson	20,4 bis —	22 bis 23	2,2 bis 2,5	ganz unreif
S.	„	19 „ —	22 „ 23	1,3 „ 1,6	
L.	„	17,5 „ 18,5	23 „ 24	0,5 „ 0,8	
Sa.	Daber'sche	17,7 bis —	21 bis 21,5	1,8 bis 2	alte ausgebaute Kart.
„	„	18,3 „ —	21,5 „ —	1,1 „ 1,2	neue Saat
Kl.	„	18,4 „ —	22 „ —	1,8 „ 2,2	Flachcultur u. ausgeb.
L.	„	18,9 „ —	24 „ —	1,0 „ 1,3	
Wu	Daber	19,2 bis 19,5	23 bis —	2,5 bis 3,2	ganz unreif im Herbst gemaischt
„	„	18,9 „ 19	22 „ 22,5	0,8 „ 1,0	dieselbe im April gemaischt, die Kart. waren süss

verändert. — 5. Eine monatelange Gewöhnung der Hefe an die Antiseptika war unter der Voraussetzung der Wahl günstiger Vegetationsbedingungen nicht nöthig. — 6. Es ist vielmehr möglich, schon nach einigen Hefeführungen gute Ausbeuten zu erzielen. — 7. Die den Betrieb gefährdenden Spaltpilze stammen, wofern nicht allzuschlechte Kartoffeln verarbeitet werden und dadurch Unregelmässigkeiten beim Maischen entstehen, nicht vom Grünmalz her, sondern aus der Mutterhefe. — 8. Dieselbe ist daher bei schlechtem Betriebe entweder durch neue Stellhefe zu ersetzen oder mit Hilfe von Formalin zu reinigen. — 9. Die grösste Alkoholausbeute wird in der Praxis mit einer spaltpilzfreien Hefe erzielt. — 10. Von den in Frage kommenden prophylaktischen bez. Reinigungsmitteln eignet sich am besten das Formalin, da durch Flusssäure die Hefe stärker geschwächt wird. — 11. Die hohe Alkoholausbeute beim Formalinverfahren rührt höchst wahrscheinlich hauptsächlich von der geringen Säuremenge und der dadurch möglichen, stärkeren Nachverzuckerung der Maische her. — 12. Auch in der Praxis dürfte eine mit Salzsäure und Formalin geführte Hefe mindestens ebenso gute Resultate liefern, wie die Milchsäurehefe, namentlich in Betrieben, welche unter hoher Säurebildung zu leiden haben. — 13. Sowohl beim Salzsäure- wie auch beim Milchsäureverfahren ist ein Zusatz von Formalin behufs Unter-

drückung von Spaltpilzen von Vortheil. — 14. Der Zusatz kann zur Hefe und zum Bottich erfolgen.

Bestandtheile des Vorlaufes und des Fuselöles als Producte der Culturhefen. K. Kruis und B. Rayman (Mitth. Versuchsstat. f. Spirit. in Prag 1896, Heft 2) untersuchten den Fusel, der sich in Form einer öligen Flüssigkeit auf dem Lutter der untersten Abtheilung der Luttercolonne eines Destillationsapparates bei der directen Destillation der vergohrenen Kartoffelmaische abscheidet und mit dem Lutter in die Abfallwässer der Brennerei gelangt. Die Zusammensetzung dieses Fusels war folgende:

Aethylalkohol	48,88	Proc.
Normaler Propylalkohol	0,85	„
Isobutylalkohol	4,19	„
Amylalkohole	942,42	„
Hexylalkohol	0,19	„
Kaprylsaurer Aethyläther	0,26	„
Kaprylsaurer Amyläther	1,00	„
Kaprinsaurer Amyläther	0,66	„
Nicht näher bestimmter Rückstand	1,45	„

Zur Beantwortung der Frage nach dem Zusammenhang zwischen den Bestandtheilen des Vorlaufes bez. des Fusels und der Lebensthätigkeit der Saccharomyceten, wurde eine grosse Anzahl von Versuchen angestellt. Eine Würze enthielt Kohlensäure und Ameisensäure. In 1 *l* frischer Würze waren 0,0228 g Ameisensäure vorhanden. Beim Aufbewahren in sterilem Zustande unter Zutritt von Luft vermehrt sich die Menge der Ameisensäure wesentlich. So fand man in 1 *l* 5 Jahre lang aufbewahrter Würze 0,1691 g Ameisensäure. Es scheint daher, dass diese Ameisensäure durch blosse Einwirkung des Sauerstoffes der Luft entstanden ist. — Eine weitere ungehopfte Würze enthielt im Liter 0,0257 g Ameisensäure und 0,0023 g Essigsäure. — Zu Versuchen darüber, ob der Amylalkohol (das Fuselöl) bei der Gährung mit Hefe-Reinculturen entsteht, dienten verschiedene Brennereihefen. Es wurden benutzt Saccharomyces cerevisiae L, Saccharomyces cerevisiae P (aus einer Presshefe gewonnen), Saccharomyces cerevisiae V, eine Hefe, die sich durch die besondere Eigenschaft auszeichnete, flüchtige schwefelhaltige Producte der eigenen Thätigkeit zu liefern, Schwefelwasserstoff und Spuren anderer Schwefelverbindungen, Saccharomyces cerevisiae Jörgensen Nr. 55 und Saccharomyces mycoderma D. Die Gährversuche wurden mit Reinculturen unter Abhaltung jeglicher Infection durchgeführt. Bei den 10 Versuchen mit Saccharomyces cerevisiae L wurde in allen Fällen ausser dem Aethylalkohol die Bildung von Ameisensäure in der vergohrenen Würze nachgewiesen. Ausserdem wurden als Gährproducte, allerdings nicht regelmässig bei allen Versuchen, nachgewiesen: Acetaldehyd, Furfurol, Essigsäure, höhere Fettsäuren, Fusel, bez. Amylalkohol. Die Versuche wurden bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt (15 bis 38°), ebenso war die Gährdauer eine ganz verschiedene (3 Tage bis $16^{1}/_{2}$ Monate). — Bei den 15 bis 25° während 16 Monaten durch-

geführten Gährversuchen wurden gebildet: Aethylalkohol, unbedeutende Mengen Ameisen- und Essigsäure, Furfurol, Acetaldehyd, kein Amylalkohol. Saccharomyces cerevisiae V ($17^1/_2$ Monate Gährdauer, Temperatur 13 bis 24°) bildete Aethylalkohol, geringe Mengen Furfurol, Spuren Acetaldehyd, keinen Amylalkohol; Saccharomyces cerevisiae Jörgensen Nr. 55 bildete als Nebenproducte flüchtige Säuren, darunter auch höhere Fettsäuren, sehr geringe Mengen Acetaldehyd und Fusel; Saccharomyces mycoderma D bildete Ameisensäure, Essigsäure, Furfurol, sehr wenig Acetaldehyd, keinen Amylalkohol, dagegen Saccharomyces mycoderma b nur Ameisensäure, sehr viel Acetaldehyd, aber auch keinen Amylalkohol. Gährversuche mit dem normalen Bacillus der Milchsäuregährung der Hefemaischen ergaben Spuren von Aethylalkohol, Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, Mannit und Sorbit. — Eine in 40stündiger industrieller Gährung vergohrene Kartoffelbranntweinmaische, sowie eine Mutterhefe einer vorzüglichen industriellen Gährung ergaben in der vergohrenen Maische ausser Aethylalkohol flüchtige Säuren und zwar Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure, sehr wenig Furfurol, sehr viel Acetaldehyd und Fusel. Die Mutterhefe enthielt Aethylalkohol, nur Ameisensäure, sehr geringe Spuren von Acetaldehyd und Amylalkohol. — Demnach sind die Cultur-Saccharomyceten, welche bei der Spiritusfabrikation Anwendung finden, unter gewissen Bedingungen selbst im Stande, Amylalkohol (das Fuselöl) ohne Hilfe der Bakterien zu erzeugen. Sie erzeugen in gewissen Fällen auch eine grössere oder geringere Menge von Acetaldehyd, und auch das Furfurol ist ein Product ihrer Gährthätigkeit. Weder das Fuselöl, noch der Acetaldehyd, noch das Furfurol sind unvermeidliche Producte der Gährthätigkeit der Brennereihefen. Am leichtesten von den genannten Nebenproducten der alkoholischen Gährung entsteht der Acetaldehyd, der in 13 Gährversuchen mit Brennereihefen 12mal nachgewiesen werden konnte. Der Acetaldehyd wurde auch in einem Versuche als Gährproduct der Bierhefe sichergestellt und namentlich unter den durch Saccharomyces mycoderma gebildeten Zersetzungsproducten vorgefunden. In hervorragender Menge wurde Acetaldehyd angetroffen, wenn es in dem Versuche zur Kahmhautbildung kam. Unter denselben Bedingungen producirte die Bierhefe nur unbedeutende Mengen von Acetaldehyd. Auffallend bedeutende Mengen Acetaldehyd entstanden in zwei Versuchen: bei dem Organismus Saccharomyces mycoderma b, welcher gleich bei Beginn der Gährung eine Kahmhaut bildete, und bei einer Brennerei-Culturhefe, als eine Würze zur alkoholischen Gährung angestellt wurde, in welcher vorher eine bedeutend vorgeschrittene reine Milchsäuregährung durchgeführt worden war und welche nach der unter reichlichem Luftzutritt durchgeführten alkoholischen Gährung eine ausgedehnte Kahmhaut gebildet hatte. Alle diese Umstände deuten darauf hin, dass der Acetaldehyd durch die Oxydation des Aethylalkohols im status nascendi entsteht. — Das Furfurol wurde immer nur dann unter den Producten der Gährung der Brennereihefen angetroffen, wenn grössere Mengen von Acetaldehyd entstanden. Die Bierhefe producirte

neben ganz unbedeutenden Mengen von Acetaldehyd auch nur sehr geringe Mengen von Furfurol. Sacch. mycoderma D lieferte wenig Acetaldehyd, aber dennoch Furfurol, während Sacch. mycoderma b neben sehr grossen Aldehydmengen kein Furfurol entstehen liess. Der Amylalkohol erschien nur als ein Product der Brennereihefen und zwar wurde das Fuselöl in 8 Versuchen mit Hefereinculturen nachgewiesen, während seine Bildung in 5 solchen Versuchen ausblieb. Die Versuche reichen zu einer verlässlichen Entscheidung darüber, von welchen Bedingungen die Bildung des Fuselöls bei der Gährthätigkeit der Saccharomyceten-Reinculturen abhängig ist, nicht aus. Es gibt offenbar eine Reihe von Factoren, von welchen vielleicht einzelne an und für sich oder in Gemeinschaft mit anderen die Bildung des Fuselöls bedingen, und es könnte nur durch weitere Versuche über den Einfluss derjenigen entschieden werden, welche wahrscheinlich zu Gunsten der Fuselbildung wirken. — Alle Gährversuche mit Sacch. cerevisiae L, in welchen es zur Fuselbildung kam, wurden mit Zellen ausgeführt, welche längere Zeit im Laboratorium am Leben erhalten wurden; es wurden daher gewiss bei manchen dieser Versuche zur anfänglichen Gährung Zellen verwendet, welche, durch eine längere Zeit unter ungünstigen Lebensbedingungen aufbewahrt und gezüchtet, die Fähigkeit verloren hatten, die Stoffe nur im Sinne der reinen alkoholischen Gährung zu zersetzen. Diese Annahme wurde durch die morphologischen Veränderungen der Zellen unterstützt. In einem Versuche mit Sacch. cerevisiae L sind die Ursachen nicht zu erkennen, warum es zu keiner Amylalkoholbildung kam, und es war auffallend, dass dies zugleich auch jener Versuch war, welcher die einzige Ausnahme unter allen 16 Versuchen über alkoholische Gährung mit Reinculturen war, wo auch nicht eine Spur von Acetaldehyd entstand. Es scheint, dass eine hohe Gährtemperatur die Bildung von Fuselöl begünstigt. — Bei einem Versuche mit einer Hefe, die in Malzwürze kein Fuselöl lieferte, wurde als Gährmittel nur eine fractionirte und unvollkommen sterilisirte Hefemaische gewählt, in welcher eine spontane Milchsäuregährung voranging. Es wurden beträchtliche Mengen Fusel gebildet. Die Milchsäurelösung war längst vollendet, als zum Anstellen mit Hefe geschritten wurde, und es ist anzunehmen, dass es in derselben auch keine Organismen mehr gab, welche unter den Bedingungen, unter welchen die alkoholische Gährung in diesem Medium durchgeführt wurde, irgendwelche Lebensthätigkeit hätten entfalten können. Vor der Gährung war kein Amylalkohol im Destillat nachweisbar; es ist daher die Möglichkeit ausgeschlossen, dass derselbe schon vorher durch die spontane Gährung entstanden wäre. Auch in einer milchsauer angegohrenen, dann sterilisirten und mit alter, nur etwas aufgefrischter Hefe angestellter Würze entstand ebenfalls kein Amylalkohol. Hier ging der alkoholischen Gährung also eine bedeutende Milchsäuregährung voraus; auch wurde bei reichlichem Luftzutritt vergohren. — Dass es ein gewisser Zustand der Erschöpfung ist, welcher die Bildung des Amylalkohols und auch anderer Nebenproducte zur Folge hat, scheint experi-

mentell bewiesen zu sein. Es wurden zwei Gährungen angesetzt: im ersten Falle wurde Würze mit Hefe angestellt, die direct alten Zellen entstammte; im zweiten Falle gelangte Würze mit derselben Hefenrasse zur Anstellung, jedoch waren die Zellen 7mal nach je 24stündiger Gährung bei 26° durch neue Würze aufgefrischt worden. Bei dem ersten Versuche wurde eine viel bedeutendere Menge Fuselöl und auch eine viel grössere, nämlich die siebenfache, Menge flüchtiger Säuren als beim zweiten Versuche gebildet. Als wichtiges Ergebniss ist ferner zu betrachten, dass in allen Versuchen mit Saccharomyces-Reinculturen, in welchen es zur Fuselbildung kam, immer nur sehr geringe Mengen Acetaldehyd entstanden, und umgekehrt, wo grosse Mengen Acetaldehyd vorgefunden wurden, kein Fuselöl constatirt werden konnte. Es scheinen daher anaërobische Bedingungen zu sein, welche die Bildung des Fuselöles unterstützen. — Die Bildung des Fuselöles bei industriellen Gährungen ist durch diese Versuche nicht hinreichend aufgeklärt, weil die Entwickelungs- und Thätigkeitsbedingungen der Fermente andere waren, als sie es in der Praxis der Gährungsindustrie sind; nichtsdestoweniger aber ist in Betracht zu ziehen, dass die Cultur-Saccharomyceten selbst das Fuselöl erzeugen können, und dass es daher nicht nothwendig erscheint, die Bildung des Fuselöles in den Branntweinmaischen als ausschliessliche Thätigkeit anaërober Bakterien zu betrachten. Es sei freilich eine andere Frage, ob das Zusammenleben und die gleichzeitige Thätigkeit von Hefe und Bakterien die Hefe unter gewissen Bedingungen zur Amylalkoholbildung nöthigt oder nicht. Dass die Milchsäure und die anderen Producte der Michsäuregährung an und für sich einen solchen Einfluss nicht ausüben, beweisen die Verfasser durch Versuche, indem sie milchsauer vergohrene, dann sterilisirte Würzen der alkoholischen Gährung unterwerfen. Auch die Gegenwart von Essigsäure in einigen ihrer Versuche ist nicht verlässlich zu erklären. Sie entsteht bei der reinen Milchsäuregährung der ungehopften sterilisirten Würzen in ziemlich beträchtlicher Menge, welche genügt, um ihre Gegenwart in allen angestellten Versuchen aus dem Säuregehalt der ursprünglichen, jeweilig angewandten Würzen erklären zu können, da diese Acidität einer vorangegangenen unbedeutenden Milchsäuregährung zugezählt werden darf. Es scheint jedoch die Bildung der Essigsäure bei der Milchsäuregährung bedeutenden Schwankungen je nach den obwaltenden Umständen zu unterliegen, denn in der untersuchten Mutterhefe, in welcher von der Hefenaussaat eine bedeutende Milchsäuregährung eingeleitet worden war, konnte keine Essigsäure und auch nur unbedeutende Mengen Ameisensäure nachgewiesen werden. Man braucht nicht die Essigsäure als ein Product der Lebensthätigkeit der Saccharomyceten zu betrachten; es soll damit jedoch nicht gesagt sein, dass diese Säure überhaupt als ein Product der Gährthätigkeit der Cultur-Saccharomyceten nicht erscheinen könne, aber bei diesen Versuchen gab es entschieden keine Essigsäure. Die Bildung der höheren, flüchtigen Fettsäuren bei der alkoholischen Gährung wird fast immer auf die auf die stickstoffhaltigen

Körper abzielende Thätigkeit der Culturhefe zurückgeführt, denn es trat in allen diesen Fällen, bei einem einzigen Versuche ausgenommen, gleichzeitig der ammoniakalische Geruch des alkoholischen Destillates auf. Der Geruch, der sich beim Abdampfen der Silbersalze entwickelte, mahnte vollkommen an Fettsäuren, deren Ester aus dem Fuselöle der Luttercolonne isolirt und analysirt wurden. Dies bestätigt die Vermuthung, dass die Valeriansäure und die höheren flüchtigen Fettsäuren, welche während der alkoholischen Gährung entstehen, aus der Zersetzung der zusammengesetzteren, stickstoffhaltigen Nährstoffe ihren Ursprung nehmen.

Gewinnung von gutem Spiritus aus Affodill und Meerzwiebel. Rivière u. Bailhacke (J. Distill. 13, 609) hatten bei früheren Versuchen mit Rübensaft gefunden, dass, um aus dem letzteren Alkohol guter Qualität, d. h. Alkohol, welcher von dem grössten Theil der den Gährungsalkohol gewöhnlich begleitenden Verunreinigungen (höhere Alkohole, Aldehyd, zusammengesetzte Aether u. s. w.) frei ist, zu erhalten, es nicht genügt, den Rübensaft mit ausgewählter, reingezüchteter Weinhefe in Gährung zu versetzen, sondern dass als wesentliche Bedingung eine vorherige Klärung des Saftes mit 1 Proc. gelöschtem Kalk stattfinden muss, um die den guten Geschmack des Alkohols sehr ungünstig beeinflussenden Eiweissstoffe aus dem Safte auszuscheiden. Selbst mit vollkommen sterilisirtem Saft kann man bei Anwendung von Reinhefe keinen gut schmeckenden Spiritus gewinnen, wenn man nicht die Klärung des Saftes vornimmt. Denn auch bei der Destillation bewirken die kleinsten Mengen von Hefe einen unangenehmen Geschmack in dem erzeugten Spiritus. (Z. Spirit. 1896, 179.) Unter Anwendung des erwähnten Klärungsverfahrens suchten sie auch aus einigen Zwiebelpflanzen, dem Affodill (Asphodelus ramosus) und aus der Meerzwiebel (Scilla maritima), welche in Algier und Tunis in sehr grossen Mengen wachsen, und aus welchen man bis jetzt stets nur Spiritus von sehr untergeordneter Qualität von äusserst schlechtem Geschmack erzielt hatte, guten Alkohol ohne Rectification zu gewinnen. Die Pflanzen wurden zerkleinert und mit heissem Wasser der Diffusion unterworfen. Nachdem die Stoffe ausgezogen waren, wurde der erhaltene Saft gekocht, nach dem Erkalten mit 2 Proc. Kalk versetzt und 48 Stunden der Ruhe überlassen. Der reichlich gebildete Niederschlag wurde hierauf abfiltrirt und der Kalküberschuss mit Schwefelsäure niedergeschlagen. Die vom schwefelsauren Kalk getrennte Flüssigkeit war klar und gelblich gefärbt. Die erschöpften Rückstände wurden sehr fein zerrieben und nach Zugabe von 2 Proc. Schwefelsäure gekocht, um die stärkeartigen Bestandtheile der Pflanze vollständig in gährfähigen Zucker überzuführen. Nach der Filtration setzte man alsdann Kalk in einer Menge zu, dass die Flüssigkeit nach der Sättigung der Schwefelsäure noch 2 Proc. freien Kalk enthielt. Wiederum wurde stehen gelassen, filtrirt und der Kalküberschuss mit Schwefelsäure neutralisirt. Die nach der Trennung vom schwefelsauren Kalk erhaltene Flüssigkeit wurde hierauf mit dem zuerst erhaltenen Extract vereinigt. Diese Würze brachte man in grosse Glasflaschen, die mit

Stopfen, durch welche doppelt gebogene und am Ende mit Wattepfropfen versehene Glasröhren durchgingen, verschlossen waren. Die Flüssigkeiten wurden zweimal, und zwar mit einem Zwischenraum von zwei Tagen, sterilisirt und nach dem Abkühlen mit rein gezüchteter Weinhefe (Burgunderhefe) geimpft. Nach 4 bis 5 Tagen war die Gährung vollendet. Nachdem sich die Flüssigkeit vollständig geklärt hatte, wurde abdestillirt und ein Spiritus von 50 bis 55° erhalten. Dieser Spiritus zeichnete sich durch denselben angenehmen von der Weinhefe herrührenden Geschmack aus, welchen der mit Melasse erhaltene Alkohol gehabt hatte.

Zum Reinigen von Spiritus will die Société Universelle des Alcools et Liquers pur den Spiritus nach entsprechender Verdünnung mit Wasser bei einer Temperatur von ungefähr 50° der Einwirkung eines Kohlenwasserstoffes aussetzen, wodurch sowohl die Aldehyde als auch die schwerer flüchtigen Verunreinigungen in einer einzigen Operation entfernt werden, ohne dass eine Vorbehandlung mit kaustischem Alkali nöthig ist.

Vergährung von Melasse unter Benutzung von Torf. Nach E. de Cuyper (D. R. P. Nr. 88546) verdünnt man die Rübenmelasse mehr oder weniger mit Wasser und vermischt sie dann vollkommen mit einer gewissen Menge Torf. Dies kann entweder kalt oder warm geschehen. Nachdem die Flüssigkeit so eine Zeit lang mit dem Torf in Berührung geblieben ist, wird sie von den festen Bestandtheilen getrennt. Durch diese Behandlung soll die Melasse derart verändert werden, dass sie zu einer guten Vergährung vollständig geeignet ist. Die Flüssigkeit ist sauer geworden und diese Säure, welche von den Ulminsäuren herstammt, hat während der Behandlung schon einen Theil des in der Melasse enthaltenen Normalzucker invertirt. Hierauf wird die Flüssigkeit auf gehörige Dichte gebracht und mit Zusatz von Hefe, aber ohne Zusatz irgend einer Säure zur Vergährung gebracht. Es hat sich ausserdem gezeigt, dass die so behandelte Melasse die Eigenschaft besitzt, sehr leicht zu vergähren, selbst wenn ihre Dichtigkeit grösser ist als die der mit mineralischen Säuren behandelten Melasse. Selbst schwergährige Melasse kann zu einer regelmässigen, gesunden und leichten Vergährung gebracht werden, wenn sie auf oben beschriebene Art behandelt wird.

Spiritus aus Torf. M. Glasenapp (Riga Indzg. 1896, 88) versuchte den Vorschlag von Cappesser, nach welchem Torf mit verdünnter Schwefelsäure durch 4 bis 5 Stunden auf 115 bis 120° erhitzt wird, wodurch die Verzuckerung der Cellulose erfolgen soll. Die Brühe wird mit Kalk neutralisirt und mit Hefe in Gährung versetzt. Zu den Controlversuchen wurde Torf von verschieden tiefen Schichten und wenig verändertes Sphagnummoos benutzt. Die chemische Zusammensetzung war:

Sphagnum	47,40 Proc. Kohlenstoff	5,43 Proc. Wasserstoff
I. Torfschicht, obere .	49,24	6,61
II. „ mittlere .	53,15	5,81
III. „ untere .	53,81	5,41

Bezügliche Versuche ergaben:

	Sphagn.	Torf I	Torf II	Torf III
Angewendete Mengen (wasserfrei) . . .	220 g	204 g	200 g	200 g
Erhaltene Dextrosemenge	21,31 g	12,12 g	8,6 g	5,5 g
„ Menge absoluten Alkohols . .	2,91 cc	1,61 cc	1,49 cc	0,17 cc
„ „ „ „ . .	2,30 g	1,27 g	1,17 g	0,13 g
Aus der obigen Dextrosemenge ber. Menge an Alkoh. (100 g Dextr. = 48,4 g Alk.)	10,3 g	2,86 g	4,16 g	2,66 g
Vergohrene Dextrosemenge in Proc. . .	22,3	21,7	28,1	5,0
Erhaltene Menge von absol. Alkohol in Proc. des trockenen Torfes	1,0	0,6	0,58	0,065
Erhaltene Dextrosemenge in Proc. des trockenen Torfes	9,7	5,9	4,3	2,75

Je jünger der Torf und je weniger humificirt er ist, desto mehr wird Dextrose gebildet und Alkohol erhalten. Vortheilhaft wird das Verfahren nicht werden.

Einrichtung an Destillir- und Rectificir-Apparaten zur Vermeidung der Oxydation des Alkohols und der Apparate während und nach dem Schluss des Betriebes. Nach G. Schüle (D. R. P. Nr. 86 538) wird bei Destillir- und Rectificir-Apparaten an Stelle des üblichen Sicherheitsrohres zwischen dem Kühler und der Spiritusablaufvorrichtung ein Behälter angebracht, welcher sich mit der aus der Maische und dem Alkohol entweichenden Kohlensäure selbstthätig füllt oder künstlich durch Kohlensäure gefüllt gehalten wird. Bei Druckverminderung in den Apparaten tritt alsdann die Kohlensäure aus diesem Behälter in die Apparate ein und verhindert die Oxydation des Alkohols und des Apparatinnern während und nach der Destillation oder Rectification.

Cognac-Industrie in Frankreich. Nach C. B. (Z. Nahrung. 1896, 305) liefert ein kleiner Bezirk, südlich des Flusses Charente, mit dem Städtchen Segonzac im Centrum, Cognac und Jarnac einschliessend, im Ganzen 21 Gemeinden, die beste Qualität, die im Handel als Fine Champagne oder Grande Champagne bekannt ist. Eine etwas breitere Zone umgibt dieses privilegirte Gebiet; im Norden überschreitet sie die Charente nicht, im Süden reicht sie bis Jonzac. Hier wird die Petite Champagne gewonnen. Es folgen nun noch vier Qualitäten, die unter dem Namen Bois (Holz, Gewächs) gehen, Fins-Bois im Westen von Cognac, mit 116 Gemeinden, Bons-Bois im Süden und im Norden den Champagnegebieten sich anschliessend; Bois-ordinaires, die nordwestliche Ecke des Departements der Charente inférieure und Bois-à-Terroir, dem Meere entlang, sowie die Inseln Ré und Oléron umfassend. Den besten Cognac liefern die Weissweine, aber nicht alte, abgelagerte Sorten, sondern junger, eben vergohrener Weinmost. Alter Bordeauxwein würde, da schon zu viel Aether entwickelt ist, keinen guten Cognac geben. Die beste Qualität erhält man aus Wein, der spätestens 4 Wochen nach dem Abziehen von der Hefe zur Verarbeitung kommt. Nächst der Abstammung und der Wahl des Weines liegt der Schwerpunkt zur Erzielung eines

guten Cognac in der Destillation. Gegenwärtig wird in den meisten Destillirfabriken der Cognac in einer einzigen Operation erhalten; früher gehörten hierzu zwei. Die erste Destillation lieferte verdünnten Branntwein, von 27 bis 30 Proc. Alkoholgehalt, welcher durch Rectification auf seinen normalen Grad gebracht wurde. Diese Methode wird jetzt noch als die bessere betrachtet und überall da in Anwendung gebracht, wo es sich um Herstellung einer besonders guten Qualität handelt. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis reines Wasser übergeht. Von 10 hl Wein zu 9 bis 10 Proc. Alkoholgehalt erhält man auf diese Weise 3 bis 3,5 hl Destillat und darf diese Operation nicht vor 9 Stunden beendet sein. Eine stürmische Destillation liefert ein schlechteres Product. Ferner darf das Wasser im Kühlfasse nicht zu kalt sein, um eine rasche Condensation zu vermeiden. Der Wasserzufluss wird so geregelt, dass die untere Schicht des Kühlers kalt ist, die mittlere lauwarm, die obere heiss. Die Rectification wird mit denselben Vorsichtsmaassregeln vollzogen. In die Blase werden 10 hl erstes Destillat gegeben; die ersten übergehenden Liter (4 bis 6) von 70 bis 80 Proc. Alkohol beseitigt; die zweite Fraction mit 60 bis 70 Proc. Alkohol wird als fertiger Cognac abgefüllt, und die dritte Partie mit der ersten vereinigt, einer weiteren Rectification mit frischem erstem Destillate unterzogen. Die Rectification von 10 hl etwa 30proc. Weinsprits nimmt 16 bis 18 Stunden in Anspruch und liefert durchschnittlich 3,8 bis 4 hl fertigen Cognac. Die Arbeit in kleineren Mengen gibt ein weniger günstiges Resultat. — Bei den neueren Apparaten durchläuft der Wasser-Alkoholdampf einen mit Wein, bez. mit Destillat gefüllten Behälter, um dieses vorzuwärmen, wodurch Brennmaterialersparniss erlangt wird. Eine bedeutend grössere Kostenreducirung erzielt man durch die neueren Destillirapparate, welche den fertigen Cognac in einer einzigen Operation liefern. Dieses Resultat wird durch eine dreifache Abkühlung erzielt. Direct über der Blase befindet sich eine flache Erweiterung, die mit Wasser berieselt werden kann, worin sich nur Wasserdämpfe abscheiden. Die in einem ersten Kühlfass condensirten Dämpfe werden durch ein Rohr in die Blase zurückgeleitet und nur die Alkoholdämpfe, mit mehr oder weniger Wasser vermengt, gelangen in das zweite Kühlfass und verlassen dasselbe als fertiger Cognac. Mit diesen Apparaten erspart man etwa 2 Franken auf 1 hl, aber die Feinheit des Geschmackes steht dem mit doppelter Destillation hergestellten Cognac weit nach. Nächst der Destillation spielt die Aufbewahrung, das Altern des Cognacs, eine nicht zu unterschätzende Rolle. Das frische Destillat enthält meist 65 bis 68 Proc. Alkohol, ist natürlich farblos und besitzt den bekannten Blasengeruch. Durch Berührung mit der Luft verliert er den Blasengeschmack, wird alkoholärmer und nimmt ein specifisches Aroma an. Die Erfahrung hat gelehrt, dass diese Umwandlung am besten in Fässern aus Eichenholz vor sich geht. Das Altern des Cognacs besteht in Concentration der Flüssigkeit, Auflösung löslicher Bestandtheile des Holzes, theilweiser Oxydation, mit Bildung von Aethern. Der Volumenverlust kann bis zu

30 Proc. in 25 Jahren betragen. Es ist selbstredend, dass sich dieser Verlust sehr nach dem Keller, der Grösse und Façon des Fasses, der Temperatur u. dgl. richtet. Der Alkohol verdampft an der Oberfläche und durch das Spundloch, das Wasser dringt durch die Dauben. Ueber die Verringerung des Alkoholgehaltes mögen folgende Zahlen belehren. In zwei verschiedenen Lagern zeigten die untersuchten Proben folgende Unterschiede:

		Lager A	Lager B
Cognac	1893	68 Proc. Alkohol	65 Proc. Alkohol
"	1892	68 " "	63 " "
"	1887	60 " "	61 " "
"	1883	57 " "	60 " "
"	1873	52 " "	59 " "

Während somit im Lager A der zwanzigjährige Cognac 16 Proc. Alkoholverlust zu verzeichnen hat, beträgt derselbe im Lager B für denselben Zeitraum nur 6 Proc. Je nach Grösse der Fässer geht das Altern rascher oder langsamer vor sich, rascher natürlich in kleinen, langsamer in grossen Gebinden. In der Charente bedient man sich hierzu des sog. tierçon, eines Fasses von 5,6 hl Inhalt. Durch das Lagern im Fass löst der Branntwein Farbstoff und Tannin aus den Dauben und färbt sich dadurch gelb bis hellbraun. — Ueber die chemischen Vorgänge beim Altern des Cognacs weiss man noch wenig. Sicher ist, dass ein altes Product Essigsäure enthält, welche sich im frischen Destillate nicht vorfindet. Proben, den beiden erwähnten Lagern entnommen, zeigten Gramm Essigsäure im Liter:

		Lager A	Lager B
Cognac	1893	0,06	0,31
"	1892	0,06	0,43
"	1887	0.19	0,48
"	1883	0,21	0,55
"	1873	0,30	0,82

Wenn man bedenkt, dass der Ankaufspreis eines neuen Fasses auf 1800 Franken zu stehen kommt und der Werth in einer Zeit von 10 bis 15 Jahren sich verdreifacht, so kann man begreifen, welche grosse Sorgfalt auf dieselben verwendet wird. Das Holz zu den Dauben wird Bäumen im Alter von 40 bis 50 Jahren entnommen. Es darf keine Knoten und andere Fehler besitzen; durch starkes Reiben muss es einen Politurglanz annehmen. Das Holz zu den Dauben liefern theilweise die einheimischen Eichen (Bretagne und Gascogne), das meiste wird aber eingeführt. Geschätzt sind die Hölzer aus Danzig, Lübeck, Stettin und Riga, sowie aus Siebenbürgen, Rumänien und auch Nordamerika. Weniger gut eignen sich hierzu die Eichen Bosniens und aus dem Donauthal. Vor dem Gebrauche muss das Fass hergerichtet werden (aviné). Man leitet so lange Wasserdampf hinein, bis das ausfliessende condensirte Wasser farblos ist, welches auch durch mehrmaliges Ausspülen mit heissem Wasser ersetzt werden kann. Nach dem Ablaufen wird das Fass zu $^3/_4$ mit erstem Destillat gefüllt und diese Flüssigkeit einige Wochen darin

gelassen, wonach endlich das Fass zur Aufnahme von Cognac tauglich ist. — Ein Cognac wird als „fertig“, ausgealtert betrachtet, wenn sein Alkoholgehalt auf 60 Proc. herabgesunken ist. Die Preise werden immer auf diesen Gehalt berechnet, ist der Cognac stärker, so wird der Alkoholgehalt nach der Formel $\frac{100(D-60)}{60}$ berechnet. 1 hl Cognac zu 65 Proc. Alkohol wird somit für 108,33 *l* bezahlt. Das Altern des Cognac ist, wie man sieht, eine langwierige und demnach kostspielige Operation. Es ist daher nicht befremdend, dass man schon seit langer Zeit nach Mitteln gesucht hat, ohne schädliche Zuthat diese abzukürzen. Bisher hat man es mit der Wärme, mit Ozon und Sauerstoff versucht, neuerdings auch mit Elektricität und Kälte. Pictet kühlt den Cognac auf —80° ab, wodurch er plötzlich um 12 Jahre älter werden soll. Auch der elektrisirte Cognac scheint sich keine Freunde zu erwerben. Bessere Resultate hat Villon mit einem Sauerstoffstrom, der langsam durch die Flüssigkeit streicht, erzielt. Es lässt sich dies auch viel eher begreifen, da die Oxydation jedenfalls eine Hauptrolle beim Altern des Cognac spielt. Dass das lange Jahre in Anspruch nehmende natürliche Altern des Cognac den Preis desselben beträchtlich erhöhen muss, ist selbstverständlich. Die Händler suchen daher durch Mischungen (coupages) dem jungen Cognac diejenigen Eigenschaften zu verleihen, die ihn rasch marktfähig machen. Ein jeder Händler hat dazu seine eigenen Vorschriften, die er vor Jedermann geheim hält. Die Mischung wird mit destillirtem Wasser auf 48 bis 50 Proc. Alkohol verdünnt, meist noch mit 0,5 bis 1,5 Proc. Zuckersyrup versetzt, mit Milch oder Eiweiss geklärt und schliesslich filtrirt. Eine recht gute Behandlung besteht darin, die Mischung auf 70 bis 75° zu erwärmen, sehr langsam abkühlen zu lassen und dann erst zu filtriren. Nicht alle Händler behelfen sich mit solchen Mitteln. Eine weniger verzeihliche Behandlung besteht darin, hochgrädigen jungen Cognac mit einer Infusion zu mischen, hergestellt durch Maceration von Eichenspänen in erstem 20- bis 25proc. Destillat, Andere benutzen sog. „Saucen“, bereitet aus chinesischem Thee, Lindenblüthen, Süssholz, Frauenhaar, Veilchenwurzel, Vanille, Pflaumen, Rosinen, Feigen, grünen Nüssen, Catechu, gerösteten Mandelschalen und ähnlichen Dingen. Das Aroma erreicht man mittels künstlicher Aether, die im Handel schon zu diesem Zweck gemischt erhältlich sind. Die Beimischung anderer Wein- und Industriealkohole ist begreiflicher Weise stark im Schwung. Wie grossartig in letzter Hinsicht gefrevelt wird, darüber geben folgende Zahlen den besten Aufschluss:

Von 1881 bis 1891 wurden producirt . . .	1692,441 hl
Verkauft wurden in derselben Zeit	2835,583 „

Die beiden Charentes besitzen nicht das Monopol der Weinsprite. Die Weine der Departements Gers, Lot-et-Garonne und des Landes liefern den sog. Armagnac, der grösstentheils zu Mischungen mit Cognac Ver-

wendung findet. Ferner liefern Anjou und Poitou, und dann ganz besonders der Süden, den im Handel als trois-six bekannten Weinsprit, der denselben Zwecken wie Armagnac dient.

Branntweinanalysen. Lusson (Mon. sc. 1896, 785) fand in frischen Branntweinen:

	I	II	III	IV
Alkohol, Proc. . . .	67,7	64,8	66,1	70,2
Verunreinigungen in 100 cc Alkohol von 100 Proc. (mg):				
Säuren (als Essigsäure)	50,6	32,5	29,4	30,7
Aldehyde	5,9	7,4	15,9	46,1
Furfurol	1,3	1,1	0,9	3,0
Aether	158,3	131,8	98,4	287,7
Höhere Alkohole . .	151,9	167,7	267,4	159,0

In alten Branntweinen:

Jahrgang	1875	1860	1845	1840
Alkohol, Proc. . . .	61,4	47,5	49,1	52,0
Verunreinigungen für 100 cc absol. Alkohol				
Säuren	114,0	202,1	146,7	127,0
Aldehyde	28,9	48,1	31,4	44,0
Furfurol	1,1	1,3	0,7	1,1
Aether	144,0	133,3	125,5	132,0
Höhere Alkohole . .	173,6	345,4	203,5	175,1

Beim Altwerden von Branntweinen nimmt nach X. Rocques (Ann. appl. 1896, 385) der Gehalt an flüchtigen Verbindungen, Aldehyden und Säuren zu, während der an Aethern und höhern Alkoholen geringer wird.

Untersuchung von Spirituosen. Nach M. Mansfeld (Z. österr. Apoth. 1895 und 1896, Sonderabdr.) zeigte sich, dass die echten Destillate, wie Cognac, Rum, Slibowitz u. s. w. stets eine viel grössere Menge von natürlichen Verunreinigungen des Alkohols aufwiesen als die Verschnitt- oder Kunstproducte. Insbesondere erhellt dies bei der Umrechnung auf 100 Th. absoluten Alkohols. Auch das procentische Verhältniss der einzelnen Verunreinigungen lässt Unterschiede erkennen. Bei den Kunstproducten bestehen dieselben hauptsächlich aus den zugesetzten Aetherarten, wie dies z. B. aus der Analyse des „Tokayer Cognac" ersichtlich ist. Zwei Cognacfalsificate, wovon das eine mit Catechu gefärbt war, wurden von französischen Firmen feilgeboten, von denen es sehr fraglich ist, ob sie überhaupt existiren. Das eine derselben, Marke H. de la Chaume grande fine Champagne 1875, wurde angeblich wegen Zollschwierigkeiten zum Preise von 2 Gulden die Flasche ausgeboten und erwies sich als ganz elendes Machwerk. „Alpestre oeconomique", eine Mischung verschiedener Pflanzenstoffe zur Imitation der berühmten Chartreuse, erwies sich als frei von gesundheitsschädlichen Stoffen:

	Cognac						Rum			Slibowitz			
				Falsificate									
	echtes Weindestillat	A. Jaquet, Klug & Pelot Cognac	Verschnitt, theilweise echtes Destillat	A. C. Menkow Cognac	H. de la Chaume grd. fine Champagne 1875	Tokayer Cognac	echter Jamaika-Rum	echtes Destillat	Cuba-Rum Kunstproduct	echtes Destillat	Verschnittwaare	Wachholder	Amarasco aus Kirschkernen
Alkohol-Volum-Proc.	51,94	47,78	46,63	56,36	40,51	41,21	72,66	71,36	60,18	34,25	43,5	55,08	51,54
Extract g in 100 cc	1,15	0,3	1,26	2,96	0,226	0,342	0,404	0,51	0,52	0,206	0,054	0,017	0,962
Farbstoffe:	Eichengerbstoff	Tannin	Caramel, Spuren von Gerbstoff	Catechu	Caramel	Caramel, Spuren von Gerbstoff	Tannin, Caramel	Tannin	Caramel, Pflanzenfarbstoff	Blausäure vorhanden	Blausäurenspuren	—	Blausäure 0,0078
Verunreinigungen (g in 100 cc)													
Säuren (Essigsäure	0,0624	0,1344	0,0336	0,0228	0,0172	0,0264	0,084	0,1032	0,0192	0,144	0,079	0,03	0,0276
Aldehyde (Acet-Aldehyd)	0,008	0,0164	0,0022	0,0008	0,0006	0,0013	0,0147	0,0155	0,0008	0,0066	0,0031	0,0121	0,0143
Furfurol	0,0013	0,0005	0,0006	0,0004	—	—	0,0029	0,0023	0,00006	0,02	0,0006	0,0007	0,0053
Höhere Alkohole (Amylalkohol)	0,1038	0,2988	0,1408	0,0208	—	—	0,2186	0,2988	0,033	0,129	0,0965	0,1017	0,1743
Ester (Acet-Aethyl-Ester)	0,0563	0,1288	0,0438	0,0158	0,0226	0,0575	0,8465	0,3917	0,0882	0,106	0,0429	0,0915	0,0686
Basen (Ammoniak	0,0003	0,0012	0,0005	0,0018	0,0009	0,00015	0,0024	0,0002	0,0001	0,003	0,0006	0,0001	0,0021
Auf absoluten Alkohol berechnet:													
Säuren	0,1201	0,2813	0,0720	0,0404	0,0424	0,064	0,1156	0,1446	0,0319	0,4204	0,1817	0,0545	0,0535
Aldehyde	0,0154	0,0343	0,0047	0,0014	0,0014	0,0032	0,0202	0,0217	0,0014	0,0194	0,0071	0,0219	0,0277
Furfurol	0,0025	0,0010	0,0013	0,0007	—	—	0,0041	0,0032	0,0001	0,0584	0,0013	0,0012	0,0103
Höhere Alkohole	0,1998	0,6253	0,3019	0,0369	—	—	0,3008	0,4187	0,0548	0,3766	0,2220	0,1846	0,3382
Ester	0,1084	0,2696	0,0939	0,0280	0,0558	0,1395	1,165	0,5489	0,1466	0,3995	0,0986	0,1661	0,1331
Basen	0,0006	0,0025	0,0010	0,0031	0,0022	0,0004	0,0033	0,0003	0,0002	0,0087	0,0013	0,0002	0,0041
Summe der Verunreinigungen auf absoluten Alkohol berechnet	0,4468	1,2140	0,4748	0,1105	0,1018	0,2071	1,5990	1,1374	0,2350	1,1830	0,5120	0,3285	0,5669

Holländische Liqueure von van Kleef & Zoon in Haag.

	Alkohol-Vol.-Proc.	Fuselgehalt-Vol.-Proc.	Polarisation der Lösung 1 : 3 vor der Inversion	Polarisation der Lösung 1 : 3 nach der Inversion	Berechnet Rohr-Zucker g in 100 cc	Berechnet Trauben-Zucker g in 100 cc	Extract g in 100 cc
Crême d'oranges triple sec.	38,94	0	+ 14,33°	— 4,87°	33,5	(0,9 Invertzucker)	52,37
Crême des noyaux .	25,37	0	+ 35,75°	+ 11,25°	42	19,23	61,23
„ de rose . .	28,05	0	+ 30°	+ 2,2°	47,64	11,77	59,41
Dubble fjine Anisette	30,4	0	+ 37,5°	+ 18,75°	32,13	25,05	57,1[illegible]
„ „ Persico	33,87	0,084	+ 34°	+ 17,5°	23,29	26,33	54,62
„ „ Curaçou	35,88	0,034	+ 28,5°	+ 9,75°	32,13	17,97	50,1
Marasquino de Lara	29,89	0,051	+ 28,75°	+ 8,5°	34,71	17,57	52,28
Kümmel	32,93	0,039	+ 34,4°	+ 12,25°	38,25	14,12	52,37
Half om half . . .	34,4	0	+ 12,6°	+ 4,2°	28,8	(0,9 Invertzucker)	35,17
Oude Jenever . .	46,35	0,142	0	0	—	—	0,025

Untersuchung von Absynth besprechen Nivière und Hubert (Mon. sc. 1895, 566).

Zur Untersuchung von Feinsprit auf dessen Gehalt an Fuselöl bringen A. Stutzer und R. Maul (Z. anal. 1896, 159) 1 *l* Spiritus und 100 g trockene Potasche in einen grossen Kolben, lassen die Potasche einige Stunden einwirken und destilliren aus einem Salzbade langsam $^3/_4$ *l* ab. Sodann wird die Vorlage gewechselt und weiter destillirt, so lange als Alkohol übergeht. Man lässt den Kolben erkalten, giesst $^1/_4$ *l* Wasser auf die Potasche, destillirt aus einem Paraffinbade nochmals 100 cc ab, vereinigt das wässerige Destillat mit dem alkoholischen, verdünnt auf 500 cc und bestimmt bei genau + 15° das specifische Gewicht der Flüssigkeit. Die Bestimmung der spec. Gewichtes und die Verdünnung auf 30 Vol.-Proc. muss sehr sorgfältig geschehen.

Denaturirung von Spiritus zur Herstellung transparenter Seife. Nach R. Hirsch (Chem. Ind. 1895, 475) ist seit kurzem versuchsweise das folgende Verfahren zugelassen worden: Der zur Fabrikation transparenter Seifen bestimmte Spiritus wird durch Zusatz von $^1/_2$ Proc. Methylalkohol, $^1/_2$ Proc. Ricinusöl und $^1/_4$ Proc. Natronlauge denaturirt und verbleibt alsdann zur Verfügung des Fabrikanten. Die Denaturirungsmittel sind auf Kosten des Fabrikanten durch einen Chemiker zu untersuchen. Statt dessen wird empfohlen, auf 100 Th. Spiritus 10 Th. Ricinusöl, 2 Th. Natronlauge, 0,5 Th. Cassia- oder Bergamottöl, oder 1 Th. Geraniumöl oder 2 Th. Citronellöl zu verwenden.

Statistik.

Branntweinbrennerei in Deutschland im Jahre 1894/95 (vgl. J. 1895, 927):

Verwaltungsbezirke	Gesammtzahl der im Laufe des Betriebsjahres in Betrieb gewesenen Brennereien	Hiervon haben hauptsächlich mehlige Stoffe verarbeitet	Darunter Brennereien mit Presshefebereitung	Die Gesammterzeugung an reinem Alkohol betrug Hektoliter	Die zum niedrigeren Verbrauchsabgabensatze zu versteuernde Alkoholmenge ist für die in Betrieb gewesenen Brennereien festgesetzt auf Hektoliter
Ostpreussen . . .	291	290	5	120 819	95 265
Westpreussen . .	267	264	3	180 087	140 436
Brandenburg . . .	599	592	29	385 774	319 429
Pommern	376	376	20	289 090	203 353
Posen	443	442	1	418 864	313 738
Schlesien	866	848	24	407 838	304 580
Sachsen mit Enklaven	323	310	13	208 251	133 845
Schleswig-Holstein .	36	36	30	63 876	24 609
Hannover	325	320	187	117 237	62 800
Westfalen	628	606	376	95 461	48 074
Hessen-Nassau . .	360	292	12	15 814	13 624
Rheinland . . .	1 819	614	271	62 979	37 711
Hohenzollern . .	151	77	—	248	507
Preussen	6 484	5 067	971	2 366 338	1 697 971
Bayern	6 251	1 972	10	167 095	163 951
Königr. Sachsen .	582	575	5	137 436	114 006
Württemberg . .	7 113	3 009	8	32 042	44 829
Baden	20 525	2 037	4	65 435	44 004
Grossherz. Hessen .	299	166	—	17 827	20 932
Mecklenburg . . .	47	47	14	33 372	27 270
Thüringen . . .	123	106	—	6 274	5 809
Oldenburg . . .	29	29	20	5 703	4 189
Braunschweig . .	31	29	3	29 229	15 130
Anhalt	42	37	—	43 870	30 700
Lübeck	2	1	1	1 064	425
Bremen	26	26	6	2 002	1 689
Hamburg	10	9	9	25 962	13 637
Elsass-Lothringen .	28 813	70	—	18 022	4 220
Ueberhaupt im Betriebsjahre 1894/95	65 377	13 180	1051	2 951 671	2 188 762
Dagegen in 1893/94	71 503	12 432	1069	3 262 685	2 145 040

Verarbeitet wurden zur Branntweinbereitung im Betriebsjahre 1894/95 im Vergleich zum Jahre zuvor an:

	1894/95	1893/94
Kartoffeln	18 042 500 hk	21 480 137 hk
Getreide	3 215 799 „	3 241 072 „
anderen mehligen Stoffen	7 598 „	4 217 „
Melasse	764 591 „	337 442 „
Rüben	—	823 „
Weintrebern	329 073 hl	488 511 hl
Kernobsttrebern	29 450 „	54 718 „
Kernobst	100 798 „	217 056 „
Beerenfrüchten	14 301 „	19 516 „
Brauereiabfällen	156 691 „	161 887 „
Hefenbrühe	23 074 „	26 346 „
Gepresster Weinhefe	9 470 „	10 459 „
Wurzeln	1 169 „	1 153 „
Traubenwein	22 613 „	22 119 „
Obstwein	2 871 „	5 792 „
Flüssiger Weinhefe	28 271 „	39 344 „
Steinobst	421 821 „	602 789 „
Sonstigen Stoffen	67 011 „ 7 832 hk [1])	64 329 „ 688 hk [1])

Aus Melasse wurden an reinem Alkohol gewonnen:

1887/88	75 002 hl	1891/92	260 248 hl
1888/89	77 010 „	1892/93	105 955 „
1889/90	84 155 „	1893/94	96 376 „
1890/91	201 235 „	1894/95	218 472 „

Die Kartoffelbrennereien lieferten:

	Landwirthschaftliche Kartoffelbrennereien	Gewerbliche Kartoffelbrennereien	zusammen
1894/95	2 168 353 hl	4 195 hl	2 172 548 hl
1893/94	2 578 949 „	4 591 „	2 583 540 „
1892/93	2 368 090 „	8 373 „	2 376 463 „
1891/92	2 119 547 „	5 376 „	2 124 923 „
1890/91	2 225 093 „	8 043 „	2 233 136 „
1889/90	2 517 308 „	14 402 „	2 531 710 „
1888/89	2 076 366 „	4 611 „	2 080 977 „
1887/88	2 526 481 „	8 227 „	2 534 708 „

Zu Trinkzwecken wurden im Betriebsjahre 1894/95 im Vergleich zu den früheren Jahren gegen Entrichtung der Verbrauchsabgabe oder des Eingangszolles in den freien Verkehr gesetzt an reinem Alkohol:

	inländischer Branntwein	ausländischer Branntwein	zusammen	auf den Kopf der Bevölkerung
	hl à 100 Proc.	hl à 100 Proc.	hl à 100 Proc.	l à 100 Proc.
1894/95	2 184 262	37 195	2 221 457	4,3
dagegen 1893/94	2 225 874	37 361	2 263 235	4,4
1892/93	2 214 772	40 147	2 254 919	4,5
1891/92	2 162 199	30 287	2 192 486	4,4
1890/91	2 156 533	46 789	2 203 322	4,4
1889/90	2 265 824	30 660	2 296 484	4,7
1888/89	2 178 719	21 437	2 200 156	4,5

1) Meist Bierhefe.

Zu gewerblichen Zwecken einschliesslich der Essigbereitung, zu Heil-, zu wissenschaftlichen, zu Putz-, Heizungs-, Koch- oder Beleuchtungszwecken wurden an reinem Alkohol abgabenfrei verabfolgt:

	1894/95	718 806 hl
dagegen	1893/94	664 394
	1892/93	606 670
	1891/92	551 300
	1890/91	519 104
	1889/90	531 375
	1888/89	431 294
	1887/88	387 568

Von den im Betriebsjahre 1894/95 steuerfrei abgelassenen Mengen wurden ohne Denaturirung abgelassen zu wissenschaftlichen Zwecken 1466 hl, zu Heilzwecken 13 451 hl, zur Seifen- und Parfümeriefabrikation 8913 hl und zu anderen Zwecken 13 138 hl reinen Alkohols. (Vgl. J. 1895, 929.) Von den steuerfrei abgegebenen Branntweinmengen wurden denaturirt mit:

	1894/95 hl à 100 Proc.	1893/94 hl à 100 Proc.
dem allgemeinen Denaturirungsmittel . . .	414 298	363 586
5 Proc. Holzgeist	14 086	12 912
1/2 Proc. Pyridinbasen	209	136
Essig und Wasser (Wein, Bier, Hefenwasser) .	150 270	154 937
Terpentinöl	45 699	41 836
Thieröl	49 769	48 098
Schwefeläther	4 671	3 862
Schellacklösung	1 395	1 371
anderen Substanzen	1 441	21

Die innerhalb des deutschen Branntweinsteuergebiets im Betriebsjahre 1894/95 erhobenen Branntweinsteuer-Beträge ergaben an:

	1894/95	1893/94
Maischbottichsteuer		
a) von landwirthschaftlichen Brennereien zum Satze von:		
78,6 Rpf. für 1 hl Maischraum	1 223 919 Mk.	1 303 794 Mk.
104,8 „ „ 1 „ „	1 178 851	1 149 636
117,9 „ „ 1 „ „	8 518 476	8 035 887
131,0 „ „ 1 „ „	17 003 766	22 687 044
b) von nicht landwirthschaftlichen Brennereien	3 093 111	1 422 588
zusammen	31 018 123 Mk.	34 598 949 Mk.
Materialsteuer	411 422	601 504
Verbrauchsabgabe zum Satze von:		
50 Rpf. für 1 Liter à 100 Proc.	34 628 817	35 734 303
70 „ „ 1 „ à 100 „	104 417 984	105 783 184
zusammen	139 046 801 Mk.	141 517 487 Mk.
Zuschlag zur Verbrauchsabgabe . . .	5 360 429	5 358 751
Ueberhaupt	175 836 775 Mk.	182 076 691 Mk.

Spirituserzeugung in Oesterreich betrug Liter von 100 Proc.:

	in der österreichischen Reichshälfte	in der ungarischen Reichshälfte	zusammen
1888/89	106 005 454	87 961 038	193 966 492
1889/90	104 336 079	89 950 358	194 286 437
1890/91	123 684 234	95 399 112	219 083 346
1891/92	123 967 432	113 207 595	237 175 027
1892/93	128 137 701	109 705 722	237 843 423
1893/94	125 228 521	109 827 509	235 056 030

Branntweinbrennerei in Dänemark betrug in Pot (à 0,97 *l*):

1889	von	115	Brennereien	30 486 648	Pot
1890	„	113	„	30 784 571	„
1891	„	97	„	32 947 651	„
1892	„	89	„	34 973 605	„
1893	„	83	„	35 881 452	„
1894	„	84	„	34 472 785	„

Italiens Alkohol-Erzeugung, -Einfuhr und -Ausfuhr in den Jahren 1871 bis 1895 gestaltete sich nach amtlichen Ausweisen folgendermaassen (Z. Spirit. 1896, 273):

Jahre	Production	Einfuhr	Ausfuhr	Production und Nettoeinfuhr Verbrauch	
	hl à 100 Proc.	hl à 100 Proc.	hl à 100 Proc.	hl à 100 Proc.	Jährlicher Durchschnitt für den Kopf *l* à 100 Proc.
1871	20 817	19 925	3 663	37 079	
1872	30 059	73 099	4 957	98 201	
1873	31 741	161 703	4 387	189 057	
1874	48 540	156 318	4 256	200 602	
1875	66 191	77 862	3 815	140 238	0,473
1876	54 321	65 615	4 666	115 270	
1877	63 906	68 038	8 573	123 371	
1878	69 799	69 962	7 554	132 207	
1879	70 711	97 637	6 444	161 904	
1880	189 632	128 462	15 008	253 086	
1881	318 362	61 539	17 935	361 966	0,929
1882	206 987	81 253	10 000	278 240	
1883	226 542	148 151	10 979	363 714	
1884	202 153	25 878	20 758	207 273	1,025
1885	284 188	143 179	14 856	412 461	
1886	192 245	30 784	12 373	210 656	
1887	227 099	30 862	19 398	238 563	
1888	109 502	12 123	18 256	103 369	0,539
1889	120 679	40 802	21 939	139 542	
1890	177 950	47 175	10 071	215 054	
1891	202 182	21 697	6 339	217 540	
1892	228 140	14 329	15 691	226 778	0,639
1893	188 771	10 516	28 114	171 173	
1894	194 293	9 036	12 875	190 454	
1895	156 217	10 131	12 582	153 766	

Frankreichs Alkoholerzeugung im Betriebsjahre 1895/96. In Frankreich sind während des Betriebsjahres 1895/96 (1. October 1895 bis 30. September 1896) an reinem Alkohol erzeugt worden:

a) von gewerbsmässigen Brennern:

	1895/96	1894/95
aus Wein	39 398 hl	41 015 hl
„ Obstwein	2 656	3 178
„ Trebern	8 522	15 439
„ mehligen Stoffen	412 797	385 197
„ Rüben	689 241	777 964
„ Melasse	838 329	869 949
„ anderen Stoffen	1 319	2 630
	1 992 262 hl	2 095 372 hl

b) von Eigenbrennern (bouilleurs de cru) — nach Schätzung:

aus Wein	9 349 hl	19 552 hl
„ Obstwein	50 622	47 044
„ Trebern	56 581	90 894
	116 552 hl	157 490 hl
Ueberhaupt	2 108 814 hl	2 252 862 hl

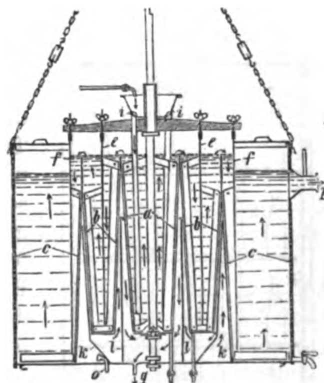
Es wurden ferner erzeugt in den Betriebsjahren:

1886/87	2 068 575 hl	1891/92	2 282 794 hl
1887/88	2 069 419	1892/93	2 279 119
1888/89	2 189 314	1893/94	2 434 548
1889/90	2 304 008	1894/95	2 252 862
1890/91	2 144 328	1895/96	2 108 814

Milch, Butter, Käse.

Apparat zum Pasteurisiren von Milch nach J. Postma (D. R. P. Nr. 86 878). In die concentrisch angeordneten Behälter *abc* (Fig. 185), welche oben offen sind und einander berühren, unten aber geschlossen sind und zwischen einander Hohlräume bilden, ragt bis nahe auf deren Boden ein concentrisches, rotirendes Cylindersystem *ef* hinein, welches mit Längsschaufeln versehen ist und als Rührwerk dient. Ein zweites Cylindersystem *kl* ist in die Hohlräume zwischen den Behältern *abc* bis nahe an das obere Ende der Hohlräume eingesetzt. Die Milch wird gegen den Boden des mittleren Behälters *a* durch Rohre *i* eingeführt, fliesst in der Pfeilrichtung, in den Behältern auf- und absteigend, und tritt bei *p* aus, während der Dampf bei *o* einströmt, um bei *q* auszutreten. Die durch die Schaufeln beständig gerührte Milch wird demnach im Gegenstrom an dem Heizmittel vorbeigeführt.

Fig. 185.

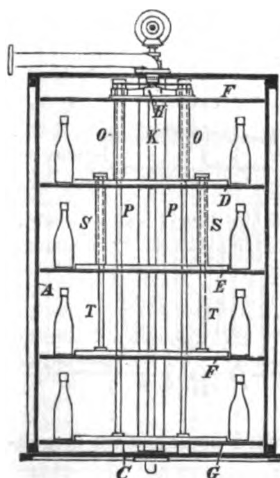


Sterilisirgefäss für Milch von A. Schmidt (D. R. P. Nr. 86 518). — Sterilisirapparat mit ausziehbarem Wagen von K. Flaack (D. R. P. Nr. 86 849).

Zum Eindicken und Conserviren von Milch lässt man nach F. Mc. Intyre (D. R. P. Nr. 89 630) die vom Rahm befreite Milch durch fortwährendes Rühren in flockiger bezw. körniger Form frieren, indem man durch künstlich erzeugte Kälte auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine dünne Eisschicht hervorruft, diese schnell entfernt und die Operation dann wiederholt, wodurch das Frieren beschleunigt wird. Milch und Eistheile werden hierauf mittels Centrifuge getrennt, wobei man vortheilhaft einen Dampfstrahl anwendet, welcher gegen die Eismasse geschleudert wird, um sie gegen Regelation und die dadurch verursachte Abschliessung von Milchtheilen in den Eiskörnern zu schützen. Das so erhaltene halbflüssige Product lässt man auf einem rotirenden Gefriercylinder bei sehr niedriger Temperatur in dünnen Schichten festfrieren und schabt letztere alsdann in Form von dünnen Spänen bezw. Flocken von dem Cylinder ab, worauf sie bis zur geeigneten Dichtigkeit im Vacuum getrocknet werden. Während des Trocknens leitet man ein nicht oxydirendes Gas, z. B. Kohlensäure, im Kreislauf über das zu trocknende Product, zum Zweck der Luftabhaltung, und darauf über Kühlkörper, in denen die vom Gas aufgenommene Feuchtigkeit wieder verdichtet wird. Die zuvor von der Milch abgeschiedene Sahne wird der im Vacuumapparat befindlichen Milch wieder zugesetzt. Schliesslich wird die so hergestellte getrocknete Masse in Gegenwart von nicht oxydirenden Gasen briquettirt, gepulvert und verpackt.

Milchsterilisirapparat von E. W. R. v. Bühler (D. R. P. Nr. 88 226) besteht aus etagenförmig innerhalb eines Behälters *A* (Fig. 186) übereinander liegenden Plattformen *DEFG*, welche zur Aufnahme der gefüllten Flaschen oder Kannen bestimmt sind, und unter einander bezw. mit einer oberen Deckplatte *F* mittels loser aufgehängter, in gruppenweiser Anordnung durch und neben einander verschiebbarer Tragstangen *OPST* verbunden sind. Die unterste Platte *G* ist an den Boden *C* angeschlossen. An der Platte *F* sind zwei sich gegenüberliegende Schraubenmuttern *H* befestigt. Werden nun bei geschlossenem Boden *C* die Schraubenmuttern *H* mittels der Spindeln *K* nach abwärts bewegt, so folgen die Platten *DEFG*, eine nach der anderen, dieser Bewegung und schieben sich gegen einander. Wird alsdann der Boden *C* gelöst, so nimmt auch dieser an der abwärts gerichteten Bewegung

Fig. 186.



Theil, bis er durch irgend ein Hinderniss festgehalten wird, worauf sich die Platten der Reihe nach unmittelbar oder mit beliebigem Zwischenraum auf einander lagern. In dieser Lage erfolgt die Beschickung der einzelnen Plattformen mit gefüllten Flaschen u. s. w. Hiernach werden die Platten der Reihe nach durch Aufwärtsdrehen der Spindeln *K* wieder gehoben. — Fernere Anlage (D. R. P. Nr. 89 439).

Conservirung sterilisirter Producte. Nach F. Guilleaume und E. Goltstein (D. R. P. Nr. 88 477) geschieht die Sterilisirung und Conservirung der Producte, namentlich von Milch, in einem mit Ventilverschluss versehenen Gefäss mit nachgiebigen oder membranartig wirkenden Wänden. In diesen Gefässen kann ein Ueberschuss von im Kochen ausgedehnten Producten, bezw. an Milch durch ein Ventil entweichen, während beim Abkühlen der atmosphärische Druck auf das nachgiebige Gefäss verhindert, dass innerhalb des Gefässes ein Hohlraum sich bilde.

Verschlüsse für Sterilisirgefässe geben F. Bingler (D. R. P. Nr. 86 078), H. C. Dilworth (D. R. P. Nr. 86 155), O. Bing (D. R. P. Nr. 85 814), und Friedemann (D. R. P. Nr. 85 022).

Pasteurisiren von Milch soll nach Freemann (Milchzg. 1896, 780) bei 68° erfolgen.

Zur Wiederherstellung der Consistenz pasteurisirter Milch wollen Babcock und H. L. Russel (Milchzg. 1896, 731) eine Lösung von Leim in Zuckerwasser zusetzen.

Herstellung von Kindermilch besprechen Ox (Milchzg. 1896, 716), Backhaus (das. S. 522), P. Vieth (das. S. 505) und C. Petersen (das. S. 762).

Zur Herstellung einer in ihrer Zusammensetzung der Frauenmilch entsprechenden Nahrung wird nach Angabe der Dresdener Molkerei (D. R. P. Nr. 85 571) das aseptisch entnommene Eiweiss von rohen Hühnereiern mit dem zur Ergänzung des Milchzuckergehaltes dienenden pulverisirten Milchzucker zu einem dünnflüssigen Brei verrieben, dieser Brei einer Fettmilch zugesetzt und das Ganze mit Wasser gehörig verdünnt. Durch das Verreiben des Eiweiss mit dem Milchzucker und Einführen des Gemisches in die Milch wird ein Product von ganz gleichmässiger Beschaffenheit erzielt.

Milch als Vermittlerin bei der Uebertragung von Krankheiten. R. G. Freemann (Medical Rec. 1896; Milchzg. 1896, 684).

Milchsäuerung. Nach A. Bechamp (Bull. chim. 15, 3 u. 50) beruht das Sauerwerden der Milch auf einer Essigsäure- und Alkoholgährung und das Coaguliren derselben, als secundäre Erscheinung, auf der Ausfällung des Caseïns durch Milchsäure und Essigsäure. Kreosot, Phenol, Aether, Chloroform und Sublimat verhindern die Entwickelung der Mikrozyme, welche von Anfang an in der Milch vorhanden sind, so dass ein Sauerwerden der Milch nach Zusatz derselben nicht eintritt.

Caseïn ist nicht als solches, sondern in Form von Alkalicaseïnaten in der Milch vorhanden.

Freiwillige Säuerung der Milch untersuchte G. Leichmann (C. Bakt. 1896, 777), besonders zwei Bacillenarten. Sterile Milch bringen beide Formen in derselben Weise zur Gerinnung wie das Kurzstäbchen der gewöhnlichen spontanen Säuerung, also ohne Gasbildung; jedoch nur bei höheren Temperaturen: bei 33 bis 35° noch verhältnissmässig langsam (namentlich der Bacillus), sehr rasch dagegen bei 40 bis 48°. Von Stoffwechselproducten in sterilisirter Milch bilden beide, wie das Kurzstäbchen, minimale Mengen einer Jodoformreaction gebenden, flüchtigen, neutralen Verbindung, doch keine Spur flüchtiger Säure. Das Hauptproduct ist bei beiden optisch active Aethylidenmilchsäure, und zwar bildet der Coccus (wie das Kurzstäbchen) die rechtsdrehende (Fleischmilchsäure, Paramilchsäure), der Bacillus dagegen die linksdrehende Abart.

Saure Reaction frischer Milch erklärt P. Dornic (Industr. laitière Oct. 1896) durch eine saure Verbindung des Caseïns.

Milchzersetzung durch Bakterien untersuchte F. Blumenthal (Virchow's Arch. 1896, 146).

Einfluss anstrengender Bewegung auf die Milchproduction. Th. Henkel (Landw. Vers. 46, 330) zeigt, dass Menge und Gehalt der Milch bei der Bewegung der Kühe abnehmen.

Schweinemilch enthält nach Petersen und F. Oetken (Milchzg. 1896, 665) 6 bis 12 Proc. Fett, nach Hauter (das. S. 736) 2,4 bis 8 Proc. Fett.

Kameelmilch hat nach Dinkler (Pharmzg. 1896, 304) im Vergleich zu anderen Milcharten folgende Zusammensetzung:

	Muttermilch	Kameelmilch	Ziegenmilch	Kuhmilch	Büffelmilch
Butter	3,2	2,5	4,0	3,8	6,7
Caseïn und Albumin .	3,3	3,6	4,7	4,5	5,6
Milchzucker	3,5	5,0	5,5	5,2	5,5
Salze	0,6	0,65	0,96	0,8	0,95

Milchuntersuchung. H. Schrott-Fiechtl (Milchzg. 1896, 20 u. 618) vergleicht die sog. Schnellmethoden mit der Gewichtsanalyse und kommt zu dem Schluss: Die heutigen Mängel der Schnellmethoden schreiben sich in überwiegender Weise von der Unvollkommenheit der Ablesevorrichtungen her. Die Mehrzahl dieser Mängel würde daher durch eine Vervollkommnung der Messvorrichtung gemildert oder aufgehoben werden. — P. Vieth (das. S. 361) ist ebenfalls mit den Schnellmethoden zufrieden.

Zur Conservirung von Milch für Untersuchungszwecke empfiehlt J. Klein (Landwirth 32, 541) Zusatz von Formalin, dann Kupferammoniumsulfat (Milchzg. 1896, 478).

Specifisches Gewicht geronnener Milch bespricht Klein (Milchzg. 1896, 656).

Eiweissstoffe der Milch und ihre Bestimmung bespricht A. Schlossmann (Z. physiol. 22, 197; Z. angew. 1896, 120).

Bestimmung des Milchzuckergehaltes der Milch nach E. v. Raumer und E. Späth (Z. angew. 1896, 49 u. 70).

Gefrierpunktbestimmung der Milch empfiehlt H. J. Hamburger (Z. Fleisch-Milchhyg. 1896, Nr. 9) als Mittel zur Entdeckung und Bestimmung von Wasserzusätzen.

Gärtner'sche Fettmilch untersuchte G. Rupp (F. Lebensm. 1896, 131).

Nachweis eines Zusatzes von Formaldehyd zur Milch bespricht K. Farnsteiner (F. Lebensm. 1896, 363).

Bakteriologie der Petersburger Milch nach Sacharbekoff (C. Bakt. 1896, 545).

Milchentrahmung will E. Haase (D. R. P. Nr. 88982) mittels durchgeleiteter Luft bewirken.

Butterknetmaschine von T. Sabroe (D. R. P. Nr. 88909).

Aroma der Butter. Nach H. Weigmann (Milchzg. 1896, 793 u. 826) ist das Aroma der Butter nicht das Product einer einzelnen Pilz- oder Bakterienart, sondern die Summe der aromatischen Producte aller in der Milch lebenden Mikroorganismen, und zwar nicht von selten in Milch zu findenden besonderen Bakterienarten, sondern von den gewöhnlichen, in fast jeder rein gewonnenen und gut behandelten Milch sich vorfindenden Organismen. Die Thatsache, dass jede gute Milch, d. h. möglichst schmutzfreie und gut behandelte Milch eine gute, ja feine und hochfeine Butter gibt, lässt sich nicht damit erklären, dass diese Milch besonders günstig wirkende Bakterienarten enthält, sondern muss damit erklärt werden, dass diejenigen Organismen, welche flüchtige, nicht gerade unangenehm faulig riechende oder stinkende Stoffe liefern, in einem richtigen gegenseitigen Verhältniss vorhanden sind. Dabei werden die einzelnen Bestandtheile des Aromas durch ganze Klassen oder Gattungen von Milchbewohnern vertreten. So ist anzunehmen, dass der eine Bestandtheil, welcher durch die Erzeugung von Alkohol und Kohlensäure, Fruchtestern u. dgl. charakterisirt ist, zunächst durch die Milchsäurebakterien, soweit sie ausser Milchsäure auch Fruchtester bilden, und ferner in erhöhtem Maasse durch die sogenannten Milchhefen (Saccharomyces, Torula, sogenannte wilde Hefen) repräsentirt wird, während die andere oder einer der anderen Bestandtheile durch Eiweiss zersetzende Bakterien vertreten wird. Von diesen sind nicht alle für diesen Zweck tauglich, bezw. wirken nicht alle im günstigen Sinne und scheinen besonders die stark peptonisirenden Bakterien eher nachtheilig als nützlich zu wirken. Ein Ueberschreiten des günstigen Verhältnisses von Seiten des einen oder anderen Bestandtheils und namentlich ein Ueberschreiten der stark aromatisirenden Organismen gegenüber den Milchsäurebakterien ist gleichbedeutend mit einem Fehler am Geschmack

und am Aroma der Butter oder wird wenigstens die Quelle für einen nach kurzer Zeit auftretenden Fehler.

Ansäuern des Rahms mittels Reinculturen. Nach Sartori (Milchzg. 1896, 685) wird der Rahm pasteurisirt und nach sofortiger Abkühlung die Reincultur zugesetzt. Er findet, dass der geeignetste Säuerungsgrad des Rahms 26 bis 28 cc $^{1}/_{4}$-Normalsäure für 100 cc Rahm oder etwa 0,63 Proc. Milchsäure entspricht. Nach seinen Beobachtungen ist ein etwas höherer Säuregrad (28 bis 30° cc NaOH $^{1}/_{4}$-N.) für Butter, die sich lange Zeit halten soll, die für den Export bestimmt ist, günstig, ein geringerer Grad (25 bis 27° cc) bewirkt mehr Aroma und eignet sich besonders für Butter, die zum sofortigen Genuss bestimmt ist. Jedenfalls muss der Rahm, sobald er den gewünschten Säuregrad erreicht hat, sofort gebuttert werden.

Beziehungen der Reincultur auf Säure, Farbe und Aroma der Butter bespricht H. W. Conn (C. Bakt. 1896, 409).

Verlust ranziger Butter an freier Säure beim Erhitzen und Waschen bestimmte K. Farnsteiner (F. Lebensm. 1896, 84).

Butterprüfung. R. Brullé (C. r. 122, 325) empfiehlt, die Probe mit etwas Chlorcalcium zu schmelzen, um sie zu entwässern, dann bei 100° das specifische Gewicht zu bestimmen. Reine Butter hat dann ein specifisches Gewicht von 0,86550, Margarine von 0,860, Butter mit 10 Proc. Margarine von 0,86495.

Kalkhaltiges Wasser im Meiereibetriebe ist nachtheilig (Molkereitidende Sept. 1895).

Reichert-Meissl'sche Zahl bei Butterfetten. Nach W. Karsch (Milchzg. 1896, 828) berichtet über verschiedene Proben, bei denen diese Zahl zu 20, selbst 19,5 bestimmt wurde; vermuthlich hat die nasse Witterung des Sommers diese Beschaffenheit des Milchfettes verschuldet.

Zur Erkennung reiner Butter, reiner Margarine und anderer thierischer und pflanzlicher Fette, sowie von Gemischen dieser Fette wird nach E. Jahr (D. R. P. Nr. 89440) das zu untersuchende Fett, mit über 31° warmem Wasser oder wässerigen alkalifreien Flüssigkeiten innig vermengt, stehen gelassen. Aus der Geschwindigkeit der Fettabscheidung und aus der physikalischen Beschaffenheit des entstehenden Productes wird alsdann die Natur des untersuchten Fettes bestimmt. Dem Wasserfettgemisch können auch Bleichmittel oder Farbstoffe zugegeben, und an Stelle des reinen Wassers kann eine gesättigte Salzlösung verwendet werden.

Zur Herstellung von Margarine wird nach R. Backhaus (D. R. P. Nr. 88522) der Strom des zur Herstellung der Margarine bestimmten Fettes mit kalter und fein vertheilter Milch bespritzt und darauf die Milch durch Abfiltriren von dem Gemisch getrennt.

Nachweis der Butterverfälschung bespricht F. Stohmann (Milchzg. 1896, 37). Auf Grund des ganzen sehr umfassenden

Untersuchungsmateriales muss er seine Ueberzeugung dahin aussprechen, dass man bislang weder über eine chemische, noch über eine physikalische Methode verfügt, die den gestellten Anforderungen entspricht, durch die es ermöglicht wird, einen vorgenommenen Betrug mit Sicherheit nachzuweisen, die aber auch zugleich jede ungerechte Bestrafung ebenso sicher zu verhindern vermag.

Zur Herstellung von Butter bez. von Käse aus durch Salzen ungeniessbar gemachter conservirter Butter und Magermilch wird nach R. Backhaus u. Ph. Schach (D. R. P. Nr. 84 907 u. 89 252) die Butter zunächst in solchem Grade gesalzen, dass sie für Genusszwecke unbrauchbar ist, und aufbewahrt. Dieses z. B. im Sommer hergestellte hochgesalzene Product wird im Herbst und Winter, wenn der Milchertrag sinkt, geschmolzen und in einer Emulgirvorrichtung mit Magermilch verarbeitet, wodurch alle schlecht schmeckenden Bestandtheile entfernt werden und ferner der Salzgehalt der Butter in die Milch übergeht. Schliesslich wird die Masse im Separator entrahmt, und aus dem Rahm wird Butter hergestellt, oder es wird die ganze Masse auf Käse verarbeitet.

Prüfung der Labpräparate und die Gerinnung der Milch durch Käselab untersuchte eingehend A. Devarda (Landw. Vers. 47, 401). Als Controllab wählt man zweckmässig ein gutes Labpulverpräparat des Handels von mittlerer Stärke. Dasselbe soll homogen und vollkommen trocken sein, nur geringe Mengen von Mineralsalzen enthalten und sich im Wasser klar auflösen. In einem gut verschlossenen Glase im Dunkeln aufbewahrt, darf dasselbe auch nach 1 bis 2 Jahren weder eine Aenderung in der Zusammensetzung, noch in seiner Stärke zeigen. Sehr zu empfehlen ist es, sich immer ein Controllab von annähernd gleicher Stärke zu wählen. Er benutzte zu diesem Zwecke stets ein Labpulver von der Stärke 100 000 (Gerinnungszeit etwa 6 Minuten), welches aus einem viel stärkeren Labpräparate durch Verdünnen mit Zucker (Raffinade) hergestellt wurde. Die Lablösungen müssen unbedingt jedesmal frisch bereitet werden. (Z. angew. 1896, 130.)

Einfluss des Labfermentes auf Milcheiweissstoffe. P. Hillmann (Inaug.-Diss. Leipzig, 1896) gelangt zu folgenden Schlusssätzen: 1. Gerinnungszeit der Milch und Paracaseïnausscheidung sind unabhängig von einander, trotzdem ist mit kurzer Gerinnungszeit auch meist eine hohe Paracaseïnausbeute verbunden. — 2. Die Paracaseïnausbeute ist abhängig von dem absoluten Gehalt der Milch an löslichen Kalksalzen, der mit einem hohen Kalkgehalt der Milch und der Milchasche und mit hohem Säuregrad Hand in Hand zu gehen pflegt. Stärkere Verdünnungen der Milch mit Wasser wirken vermindernd und Zusätze von löslichen Kalksalzen vermehrend auf die Paracaseïnausbeute. — 3. Die Labwirkung besteht nicht allein in einer Spaltung des Caseïns, sondern auch die löslichen Eiweissstoffe der Milch werden in einen noch schwerer ausfällbaren, also gewissermaassen noch leichter löslichen Zustand versetzt. Unter besonders günstigen

Umständen kann wahrscheinlich auch aus dem Albumin Paracasein gebildet werden.

Neuen Buttersäuregährungserreger und dessen Beziehungen zur Reifung und Lochung des Quargelkäses untersuchte V. v. Klecki (C. Bakt. 1896, 169).

Zubereitung des Gruyère-Käses bespricht F. Dornic (Milchzg. 1896, 313) und Ch. Martin (das. S. 604).

Reifungsprocess der Käse. V. v. Klecki (C. Bakt. 1896, 21) gibt eine Uebersicht der neueren Arbeiten darüber. — Weitere Mittheilungen von H. Weigmann (C. Bakt. 1896, 150) u. E. v. Freudenreich (das. S. 316). Weigmann unterscheidet zwischen Kaseasebakterien und -Pilzen = peptonisirende Bakterien und Pilze, — Käsepilze = Kaseasepilze mit der Wirkung auf Caseïn bez. Paracaseïn, dass sie einen käseartigen Geruch und Geschmack verursachen, — Käsepilze mit specifischem Käsecharakter = Käsebakterien und -Pilze, welche einen feineren (etwa Emmenthalerkäse-) Geruch oder auch einen intensiveren, mehr fauligen Käsegeruch verursachen, wie die Bakterien des oben erwähnten specifischen Backsteinkäsegeruches, überhaupt Pilze mit einem ausgeprägten, einer bestimmten Käsesorte gleichenden Geruche und Geschmack, Penic. glaucum u. s. w., — aromatische Stoffe erzeugende Bakterien und Pilze = Bakterien der verschiedensten sonstigen Wirkung, welche die Eigenthümlichkeit besitzen, fruchtesterartige oder überhaupt aromatische Stoffe zu erzeugen — einzelne vielleicht mit der Eigenschaft, in Verbindung mit anderen Pilzen käseartig aromatisch riechende Stoffe zu bilden. — Die Käsebakterien sind die allgemeinen, die Käsereifung bewirkenden Bakterien (vielleicht gehören auch die Kaseasebakterien, sicher aber mehrere Kasease erzeugende Schimmelpilze dazu), die Käsebakterien mit specifischem Käsecharakter geben, wenn sie in grösserer Menge vorhanden, der Reifung des Käses bereits eine bestimmte Richtung, bez. erzeugen eine bestimmte Käsesorte. Ausser den specifischen Käsebakterien spielen aber auch die Aroma bildenden Bakterien und Pilze eine beinahe ebenso wichtige Rolle für die Bildung eines besonderen Charakters in den Käsen. Sie vermögen dies nicht allein mit den specifischen Käsebakterien, sondern sind für sich allein schon im Stande, dem Käse ihren Stempel aufzudrücken, wenn der Kaseasepilz, welcher die eigentliche Reifung (Peptonisirung) bewirkt, in Bezug auf geruch- und geschmackbildende Stoffe sich indifferent verhält.

Emmenthaler Käse. C. Bächler (Milchzg. 1896, 525) empfiehlt Erforschung des Gährungsverlaufes.

Herstellung von ungarischen Brimsenkäse. Nach Winkler (Wiener landw. Ztg. 1896 Nr. 57) ist Brimsenkäse ein Schafkäse, dessen Herstellung beschrieben wird.

Käseuntersuchung wird besprochen (Z. Nahrung. 1896, 201); Nachweisung fremder Fette (Z. angew. 1896, 143).

Chemische Untersuchung von Käse bespricht ausführlich A. Stutzer (Z. anal. 1896, 493). Es enthielt:

	Camembert Proc.	Schweizer Proc.	Gervais Proc.
Wasser	50,90	33,01	44,84
Fett	27,30	30,28	36,73
Fettfreie organ. Substanz	18,66	31,41	15,48
Asche	3,14	5,30	2,95
Die Asche enthielt:			
Kalk	0,03	1,56	0,14
Phosphorsäure	0,76	0,82	0,23
Kochsalz	2,21	1,56	0,76
Stickstoffgehalt	2,900	5,072	1,923
Vom Stickstoff ist vorhanden in Form von:			
Ammoniak	0,386	0,188	0,031
Amid	1,117	0,459	0,099
Albumose, Pepton	0,885	0,435	0,298
Unverdaulicher Substanz	0,115	0,119	0,166
Caseïn und Albumin	0.397	3,871	1,329
Vom Caseïn und Albumin wurde durch Magensaft gelöst:			
In 30 Minuten	Alles	68	52
In 60 „	„	91	75
Von je 100 Th. Stickstoff ist vorhanden: In Form von:			
Ammoniak	13,0	3,7	1,6
Amid	38,5	9,0	5,2
Albumose, Pepton	30,5	8,6	15,5
Unverdaulicher Substanz	4,0	2,4	8,6
Caseïn und Albumin	14,0	76,3	69,1

Magerer Käse enthält nach Herz (Mitth. Milchw. Algäu 1896) weniger als 25 Proc. Fett, halbfetter 25 bis 33 Proc., fetter Käse 30 bis 44 Proc. Fett, vollfetter Käse bis 60 Proc.

Darstellung von Caseïnsalzen in trockenem Zustande. Nach A. Liebrecht u. F. Röhmann (D. R. P. Nr. 85057) wird durch einen Vorversuch die Acidität des nach der Methode von Hammersten dargestellten reinen Caseïns unter Anwendung von Phenolphtaleïn oder eines demselben gleichwerthigen Indicators ermittelt; dies ist nothwendig, da die Acidität des lufttrockenen Caseïns entsprechend dem wechselnden Wassergehalt innerhalb gewisser, wenn auch geringer Grenzen schwankt. Zu diesem Zwecke wird eine Probe von 0,3 g des lufttrockenen Caseïns in 10 cc titrirten Kalkwassers gelöst. Diese Lösung färbt sich nach Zusatz von Phenolphtaleïn roth, sie enthält also überschüssiges Alkali. Fügt man nun aus einer Bürette $^1/_{10}$ Normal-Salz- oder -Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Rothfärbung hinzu, so erfährt man die Menge des überschüssigen, also auch die Menge des am Caseïn gebundenen Alkalis. Hierauf wird die ganze Menge des Caseïns in der berechneten Menge des Alkalis gelöst und die Lösung, um das trockene Salz zu gewinnen, im Vacuum eingedampft. — Die für Phenolphtaleïn sauren Verbindungen des Caseïns sind insbesondere für diätetische und ähnliche Zwecke wichtig. Durch Versuche ist (angeblich)

festgestellt, dass das Caseïn denselben Nährwerth besitzt, wie das im Fleisch enthaltene Eiweiss. Es hat sich weiterhin gezeigt, dass auch vom Menschen das an Natrium gebundene Caseïn in verhältnissmässig grossen Mengen meist gut vertragen wird. Das Natriumcaseïn soll daher an Stelle der bisherigen Peptonpräparate und der Somatose solchen Kranken gereicht werden, welche auf eine flüssige, leicht verdauliche und concentrirte Nahrung angewiesen sind. Ausserdem sollen diese Verbindungen für Malereizwecke verwendbar sein.

Caseïnsalze für Ernährungszwecke. Von E. Salkowski und W. Majert (D. R. P. Nr. 84682) wurde gefunden, dass das Ammoniaksalz und das salzsaure Salz des Caseïns sich direct in fester Form dadurch darstellen lassen, dass man über fein gepulvertes, trockenes Caseïn Ammoniakgas bez. Salzsäuregas leitet, oder dass man das Caseïn in solchen Flüssigkeiten, welche weder das freie Caseïn noch seine Salze lösen, wie z. B. Alkohol, Aether, Ligroïn, Benzol u. dgl. suspendirt, dann so lange Ammoniak bez. Salzsäure einleitet, als die beiden Gase vom Caseïn noch aufgenommen werden, und von den gebildeten Caseïnsalzen den Alkohol, Aether u. dgl. abfiltrirt. Die Absorption des Ammoniaks und der Salzsäure findet unter Erwärmung statt. Die gebildeten Caseïnsalze stellen weisse, luftbeständige Pulver dar, welche sich in Wasser klar lösen und in Lösung fast geschmacklos sind.

Fleisch und Fleischwaaren.

Zum Conserviren ganzer Schlachtthiere wird nach R. Emmerich (D. R. P. Nr. 89381) das Thier unter aseptischen Vorsichtsmaassregeln zum Verbluten gebracht, dann, ohne es zu zertheilen, ganz oder theilweise ausgeweidet; hierauf werden die Schnitte bezw. alle Oeffnungen der Leiche bakteriensicher verschlossen. Man kann dabei in der Art operiren, dass man a) den Kopf des Thieres nach Loslösen der Haut abschneidet und die vortheilhaft mit Aetzkalk o. dgl. bepuderte Kopfhaut aseptisch auf den Halsstumpf aufnäht; b) Speiseröhre, Mastdarm u. dgl. von innen verbindet und die Endstücke derselben, welche nicht herausgenommen werden, ebenso wie die Blase mit Aetzkalklösung oder Aetzkalkbrei füllt; c) die Schnittflächen mit einer Lösung von Pech und Kolophonium, bezw. mit Juteeinlagen überdeckt und d) das so präparirte Thier luft- und wasserdicht verpackt.

Um gefrorenes Fleisch beim Aufthauen der schädlichen Wirkung der sich aus der Luft niederschlagenden Feuchtigkeit zu entziehen, wird es nach J. A. Linley (D. R. P. Nr. 87981) vor dem Aufthauen mit einer isolirenden Fettschicht oder Oelschicht überzogen. — Entlüftungsvorrichtung von W. Elsner (D. R. P. Nr. 87424).

Räucheranlage von E. Heipke (D. R. P. Nr. 88921).

Herstellung von Fischfleischextract von F. Sahlfeld (D. R. P. Nr. 86611). Nach dem im Pat. Nr. 76269 beschriebenen Verfahren wird Fischfleischextract in der Weise hergestellt, dass Fisch-

fleisch nach entsprechender Reinigung u. dgl., sowie nach Zerkleinerung desselben ohne Entfernung der Gräten mit Wasser unter Druck gekocht und das hierbei entstehende Extract von den ungelösten Bestandtheilen und von Fett befreit und eingedampft wird. Beim Kochen darf jedoch die Temperatur von 150° nicht überschritten werden, da sonst den Geschmack nachtheilig beeinflussende Veränderungen eintreten. Um ohne wesentliche Erhöhung dieser Temperatur beim Kochen eine Drucksteigerung, welche sich zur Erzielung einer grösseren Ausbeute als nöthig gezeigt hat, herbeizuführen, wird, nachdem im Kocher eine Temperatur von etwa 150° erreicht ist, der Druck im Kocher durch Einführung von entsprechend vorgewärmter Luft erhöht.

Schwefligsäure zur Fleischconservirung verwirft H. Kirnka (Z. Hyg. 22, 351), da Schwefligsäure giftig wirkt.

Phosphorfleischsäure, Bestandtheil des Fleischextractes u. dgl. untersuchte M. Siegfried (Z. physiol. 21, 360), Pekelharing (das. 22, 244) das Nucleoproteïd in Muskeln, Katz (Pflüg. Arch. 63, 1) die mineralischen Bestandtheile des Muskelfleisches.

Amerikanisches Trockenpökelfleisch. Nach C. Amthor (Sonderabdr.) wird dieses mittels Borax und Kochsalz conservirte Fleisch in eichenen Fässern in grossen Mengen aus Amerika eingeführt und hauptsächlich zur Wurstfabrikation verwendet, da es billiger ist als frisches einheimisches Fleisch. Auch in Strassburg wird solches zur Wurst verarbeitet; die im dortigen Laboratorium untersuchten Proben enthielten im Mittel

Trockensubstanz . . .	29,63	Proc.
Mineralstoffe	7,61	„
Wasser	70,37	„

Die Mineralstoffe enthielten rund

Fleischsalze	12,0	Proc.
Kochsalz	68,5	„
Borax	19,5	„

In 100 g des Fleisches sind 1,5 g Borax enthalten. Ausserdem schmeckt das Fleisch, trotz frischen und saftigen Aussehens trocken und fade, da durch die Salze eine Menge Fleischsaft ausgezogen wird. Wenn die Art der Conservirung, insbesondere der Boraxzusatz, auch nicht gesundheitsschädlich ist, so werden doch die Freunde einer guten Wurst damit nicht zufrieden sein, dass man ihnen in der letzteren alle möglichen Conservirungsmittel und saftloses Fleisch verabfolgt. Der Borax konnte selbst durch 18stündiges Wässern des Fleisches nur ungefähr zur Hälfte entfernt werden. Es ist auch noch zu berücksichtigen, dass sehr wenig Garantien geboten sind, dass das amerikanische Fleisch nur von gesunden Thieren herrührt.

Bestimmung der Stärke in Fleischwaaren bespricht J. Mayrhofer (F. Lebensm. 1896, 141).

Bestimmung der Stärke in Wurstwaaren bespricht J. Mayrhofer (F. Lebensm. 1896, 429), — H. Weller (das. S. 430) die Zusammensetzung der Wurstwaaren des Handels.

Fleischconservirungsmittel untersuchte E. Polenske (Arbeit. kais. Gesundh. 1896 Heft 2):

Stare's Wurstsalz von M. Stare in Charlottenburg, 120 g auf 50 k Wurstfleisch zu verwenden:

Kryst. Borsäure	60,2 Proc.
Natriumsalicylat	7,6 „
Natriumnitrat	12,8 „
Natriumchlorid	7,7 „
Rohrzucker	6,8 „
Feuchtigkeit	5,0 „

Stare's Conservator, zum Bestreuen von Fleisch, Wildpret, Fisch u. s. w.:

Natriumchlorid		42,1 Proc.
kryst. Borax		32,3 „
Rohrzucker		4,0 „
Salicylsäure	als Natronsalze	0,6 „
Schwefligsäure	als Natronsalze	6,0 „
Schwefelsäure	als Natronsalze	7,9 „
Natriumoxyd	als Natronsalze	6,4 „

Stare's Sanität zur Pökelung, 150 g auf 50 k Fleischwaaren zu gebrauchen:

Kryst. Borsäure	61,0 Proc.
Natriumsalicylat	7,5 „
Kaliumnitrat	14,5 „
Natriumchlorid	7,1 „
Rohrzucker	4,2 „
Feuchtigkeit	6,0 „

Stabil von A. Adamczyk in Berlin, 20 g auf 50 k Wurstmasse zu gebrauchen:

Kaliumnitrat	79,6 Proc.
Natriumchlorid	10,1 „
Rohrzucker	9,0 „
Feuchtigkeit	0,5 „
Spuren von Kalk	— „

Probat von demselben, 10 g auf 10 k Hackefleisch zu gebrauchen:

Natriumsulfit	wasserfrei	47,50 Proc.
Natriumsulfat	wasserfrei	10,90 „
Natriumchlorid		35,50 „
Rohrzucker		4,50 „
Eisenoxyd und Kalk		0,25 „
Feuchtigkeit		1,00 „

Roseline (Fleischsaft) von demselben, 1 g auf 1/2 k Fleisch zu gebrauchen, besteht aus einer Lösung von rothem Carminlack in ammoniakalischem Wasser von 1,0037 spec. Gew.

Krankheitserreger bei Fleischvergiftungen. C. Känsche (Z. Hyg. 22, 53) fand als solchen einen neuen Bacillus.

Nachweis von Pferdefleisch und Pferdefett beschreiben R. Frühling (Z. angew. 1896, 352) und M. C. Amthor (das. S. 443).

Erkennung gefärbter Wurst nach E. Späth (Ph. Centrh. 1896, 743).

Kaffee, Thee, Cacao.

Zur Herstellung eines Kaffeesurrogates wird nach A. Delcroix (D. R. P. Nr. 87501) von dem rohen Getreidemehl, welches dem rohen Kaffeemehl beigemengt werden soll, ein Theil durch Kochen mit Wasser in Kleister verwandelt und dieser Kleister alsdann mit der trockenen Mischung von Getreide und Kaffeemehl innig durchgeknetet. Diese so erhaltene homogene Masse wird zu einer Paste verarbeitet und letztere gebrannt, so dass die Röstgase in dem Kaffee-Getreidegemisch zurückgehalten werden.

Kaffeeersatz aus Steinnuss. Nach E. Klein (D. R. P. Nr. 86154) wird Steinnuss geröstet und gemahlen, hierauf ein Theil dieser Masse extrahirt, und das gewonnene Extract wird mit dem Reste des gemahlenen Productes vermischt. Unter dem Einfluss des Extractes schwillt die Steinnussmasse stark an, vergrössert ihr Volumen, wobei das fertige Product das Aussehen eines trockenen Körpers beibehält und dem Gehalt und Geschmack nach dem Kaffee möglichst nahe kommt.

Kaffee und Kaffeesurrogate bespricht H. Trillich (Z. angew. 1896, 440); er gibt die Zusammensetzung einer grossen Anzahl von Kaffeemischungen an.

Kolanüsse untersuchte K. Dieterich (Ph. Centrh. 1896, 545):

	frische	getrocknete	geröstete
Coffeïn mit Aether . . .	1,43 Proc.	1,77 Proc.	1,04 Proc.
„ „ Chloroform .	1,15	1,76	1,35
Kolanin	—	—	—
Wasser	57,29	13,86	4,42
Fett	3,33	1,67	0,63
Asche	1,56	2,5	3,86
K_2CO_3 in der Asche . .	47,55	45,54	49,16

Versuche ergaben, dass beim Röstprocess durch die Verflüchtigung und Sublimation des Coffeïns die Hauptmenge des wirksamen Bestandtheiles verloren geht. Beim Trocknen hingegen findet scheinbar ein ähnlicher Vorgang wie bei den Blättern mit ätherischen Oelen, welche letztere beim Trocknen zunehmen, statt, dass nämlich durch die beim Trocknen und Welken entstehende Pflanzensäure neue Menge Coffeïn aus einer esterartigen Verbindung abgespalten wird und somit der Gehalt an Diureïd zunimmt; darnach wäre sowohl freies, wie gebundenes Coffeïn in den frischen Kolanüssen anzunehmen.

Austria-Kaffee wird nach A. Willert (Z. Nahrung. 1896, 123) aus der Frucht der Erdnuss (Arachis) hergestellt, nach M. Ballo (das. S. 283) aus Erdmandeln.

Beurtheilung von gebranntem Kaffee nach L. Graf (F. Lebensm. 1896, 62); eine Vereinbarung zur einheitlichen Beurtheilung des Kaffees ist sehr wünschenswerth. — G. Rupp (das. S. 98) macht Bemerkungen dazu, desgl. E. Späth (das. S. 144).

Nachweis künstlicher Färbungen bei Rohkaffee bespricht E. v. Raumer (F. Lebensm. 1896, 333), — A. Forster (das. S. 338) die einheitliche Begutachtung von geröstetem Kaffee, — J. Mayrhofer (das. S. 342) Kaffeeröstung mit Anwendung von Zucker.

Kaffee und Kaffeesurrogate wurden untersucht (Z. angew. 1896, 143).

Levantine-Kaffee, geröstete Samen von Coripha cerifera (Z. Nahrung. 1896, 142).

Gefälschter russischer Thee, Rogogeski genannt, wird nach Bonkowski (Rev. fals. 1896, 132) aus bereits gebrauchtem Thee hergestellt.

Zur Entfettung von Cacaobohnen werden nach M. Rieck (D. R. P. Nr. 89 251) die Kerne der durch Rösten und Enthülsen vorbereiteten Cacaobohnen, anstatt wie bisher erst durch Mahlen oder Walzen in die bekannte flüssige ölige Grundmasse umgewandelt zu werden, in grob geschrotetem Zustand vorgepresst, wodurch ihnen zunächst 25 bis 30 Proc. ihres Fettgehaltes entzogen wird. Sodann werden die Presskuchen grob gepulvert, nochmals gepresst und schliesslich zu feinem Pulver vermahlen und zum dritten Male gepresst.

Theobrominbestimmung in Cacaopräparaten bespricht A. Eminger (F. Lebensm. 1896, 275).

Cacaountersuchungen des österreichischen Apothekervereins (Z. angew. 1896, 121).

Jodzahl der Cacaobutter schwankt nach F. Filsinger (Z. anal. 1896, 517) nur zwischen 33,5 und 37,5.

Sonstige Nahrungs- und Genussmittel.

Conserviren von Nahrungsmitteln. Nach W. Nägeli (D. R. P. Nr. 88 116) werden die Nahrungsmittel zunächst in bekannter Weise unter Zusatz geeigneter Säuren durch Erhitzen steril gemacht. Alsdann wird die zur Abstumpfung der Säuren nöthige Menge einer Base oder eines Salzes so in das Sterilisirgefäss eingebracht, bezw. mit den Nahrungsmitteln vermischt, dass eine Wiederinficirung der letzteren nicht stattfindet. Zu diesem Zwecke werden die betreffenden Abstumpfungsmittel am Stöpsel des Gefässes befestigt, so dass sie erst nach der Sterilisirung, beim Verschliessen des Gefässes, z. B. durch Umdrehen des letzteren, zur Lösung und zur Wirkung gebracht werden. Dasselbe Verfahren kann auch bei der Herstellung alkoholfreier, moussirender steriler Getränke benutzt werden.

Zur Herstellung alkoholfreien Bieres wird nach W. Nägeli (D. R. P. Nr. 88 340) Bier am Rückflusskühler destillirt, so

dass der Alkohol daraus entfernt wird, die anderen aromatischen Verbindungen aber, welche das Bier enthält, und die sich bei höherer Temperatur verflüchtigen, zurücklaufen und in dem Biere verbleiben. Das auf diese Weise erhaltene alkoholfreie Bier wird alsdann künstlich mit Kohlensäure imprägnirt. (Das ist eben kein Bier mehr.)

Zur Benutzung aromatischer Sulfinsäuren als Conservirungs- und Desinficirungsmittel nach F. v. Heyden Nachf. (D. R. P. Nr. 88 053) werden die Sulfinsäuren der aromatischen Reihe, insbesondere der Benzolsulfinsäure, die Ortho- und Para-Toluolsulfinsäuren, Ortho-, Meta- und Para-Xylolsulfinsäuren, α- und β-Naphtalinsulfinsäuren als Conservirungs- und Desinficirungsmittel benutzt.

Zur Gewinnung von Extracten aus pflanzlichen Stoffen leitet man nach H. Deininger (D. R. P. Nr. 86 566) in die von einem Lösungsmittel umgebenen pflanzlichen Stoffe Kohlensäure unter Druck ein und hebt, nachdem die Masse erwärmt wurde, die Kohlensäurespannung möglichst rasch auf. Bei der Aufhebung der Spannung werden alsdann durch die in das Innere der Stoffe diffundirte Kohlensäure die Zellen zerrissen, wodurch die Extraction vervollständigt wird.

Zum Conserviren von Eiern werden dieselben nach E. Utescher (D. R. P. Nr. 86 077) zunächst mit wässerigen Lösungen, welche Aluminium- bez. Magnesiumsalze enthalten, danach mit Lösungen, welche Calciumhydrat enthalten, oder mit Calciumhydrat enthaltenden Gemischen behandelt.

Zum Conserviren von Kartoffeln werden dieselben nach R. Winkel und A. Ohnimus (D. R. P. Nr. 89 543), nachdem man sie geschält, zerschnitten und gewaschen hat, zunächst in einem evacuirten Raum erwärmt, um das in ihnen enthaltene Wasser möglichst zu verdampfen, und dann zur Umwandlung der Stärke der äusseren Schichten in Dextrin während einiger Minuten einer grösseren Hitze ausgesetzt. Um diese Dextrinbildung zu erleichtern, kann man nach Aufhebung des Vacuums auf die Kartoffeln höher gespannten Wasserdampf direct einwirken lassen und hierdurch die Stärke der äusseren Schichten anfeuchten.

Proteïde der Kartoffeln bestehen nach Th. B. Osborne und G. F. Campbell (J. Amer. 18, 575) aus einem Globulin, Tuberin genannt.

Mais enthält nach Balland (C. r. 122, 1004) ebensoviel Stickstoff und Phosphate wie Getreide und dreimal soviel Fett, ist daher als Nahrungsmittel vorzuziehen.

Weizenkeime untersuchte S. Frankfurt (Landw. Vers. 47, 449):

Globuline, Albumosen (13,62 Proc.)	35,24 Proc.
Asparagin, Allantoïn, Cholin, Betaïn, Fett, Cholesterin (0,44 Proc.), Lecithin (1,55 Proc.)	13,51 „
Rohfaser	1,71 „
Rohrzucker, Raffinose (6,89 Proc.), Glucose	24,34 „
Zymogen eines eiweisslösenden Fermentes; invertinähnliches Ferment, Aschenbestandtheile	4,82 „

Zum Nachweis von Mutterkorn in Mehl empfiehlt E. Späth (Ph. Centrh. 1896, 542) die mikroskopische Prüfung der durch Schütteln mit Chloroform abgesonderten Theile.

Backpulver von C. H. Boehringer Sohn (D. R. P. Nr. 87 235) besteht aus einer Mischung von Natriumbicarbonat und dem sauren Kalksalz der Milchsäure.

Martiusgelb in Nudeln, Maccaroni u. dgl. Schaffer (Schweiz. Wochenschr. 1895, 27) zieht mit Alkohol aus; die gelbe Farbe verschwindet durch Salzsäure.

Erbsensuppen-Conserven zeigten nach Analysen des österr. Apothekervereins (Z. angew. 1896, 143) folgende Zusammensetzung:

Stickstoffsubstanz Proc.	21,21	21,00	17,93	19,32	19,17
Fett . . . . . Proc.	9,52	13,4	18,77	19,32	20,48
Säuregrad des Fettes . .	12,6	14,9	3,7	3,1	4,9

Mikroskopischer Befund: Erbsen, ohne fremde Beimengung. Die beiden ersten Proben waren als ranzig zu beanstanden, es war zu ihrer Bereitung schlechtes Fett genommen worden.

Kindernahrungsmittel untersuchte eingehend M. Blauberg (Arch. Hygiene 27, Heft 2).

Zum Nachweis von Salicylsäure in Nahrungsmitteln wird nach E. Ludwig (Z. Nahrung. 1896, 377) die nöthigenfalls mit Wasser verdünnte Probe mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und sodann mit einer Mischung von gleichen Raumtheilen Aether und Petroleumäther ausgeschüttelt; die mittels Scheidetrichter von der unteren wässerigen Schichte getrennte ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit einer Auflösung von Eisenchlorid versetzt, worauf bei Gegenwart von Salicylsäure eine violette Färbung entsteht, die um so intensiver ist, je mehr Salicylsäure vorhanden ist.

Amerikanische Ringäpfel enthielten nach A. Reissmann (Ph. Centrh. 1896, 248) 0,0114 bis 0,074 Proc. Zink und bis 0,012 Proc. Mangan; sie waren anscheinend mit einer manganhaltigen Zinkvitriollösung bespritzt.

Chemie des Honigs besprechen eingehend O. Künnmann und A. Hilger (F. Lebensm. 1896, 211). E. Beckmann (das. S. 329) macht Bemerkungen dazu.

Zur Bestimmung der Lävulose in Honig benutzt H. W. Wiley (J. Amer. 18, 81) die Aenderung des Drehungsvermögens bei verschiedenen Temperaturen. Aehnlich verfährt Raczkowski (Bull. Assoc. 1896, 564; Oesterr. Zucker. 1896, 529).

Gänsefett, selbst ausgeschmolzen, untersuchte J. Rozsenyi (Ber. d. chem. Instit. Budapest 1895):

		1	2	3	4
Spec. Gew. (15°) . .		0,9229	0,9258	0,9228	0,9300
Schmelzpunkte des Fettes	Beginn	26,6°	30,0°	29,5°	29,5°
	Ende	27,5°	31,4°	31,7°	31,0°
Erstarrungspunkt . .		18,4°	18,3°	18,1°	18,1°
Schmelzpunkt der festen Fettsäuren	Beginn	35,2°	35,3°	39,0°	
	Ende	36,6°	37,5°	40,2°	
Jodzahl		58,7	62,8	66,4	62,5
Reichert-Meissl-Zahl .		0,3	0,3	0,3	0,2
Köttstorfer-Zahl . .		193,0	191,2	191,6	193,0
Hehner-Zahl . . .		94,5	95,3	95,1	
Refraction bei 40° (Zeiss'sches Instrument)		50,5	50,0	50,5	50,5

Probe 1 ist aus dem Speck, Probe 2 aus dem Schmeer, Probe 3 und 4 aus dem ganzen Thiere gewonnen.

Ranzigwerden der Fette untersuchte eingehend E. Späth (Z. anal. 1896, 471). Beim Ranzigwerden der Fette (Schweinefette), das als ein Oxydationsprocess, verursacht vor Allem durch die Einwirkung des Lichtes und des atmosphärischen Sauerstoffes, aufzufassen ist, werden vor Allem die ungesättigten Fettsäuren (Oelsäure) unter hauptsächlicher Bildung von Säuren mit niederem Kohlenstoffgehalte angegriffen, ferner entstehen auch aldehydartige Körper und Oxyfettsäuren. Mit dem Fortschreiten der Oxydation, der Bildung von freien Säuren, erfahren die flüchtigen Säuren eine sehr starke Vermehrung. An den entstehenden freien Fettsäuren nehmen sämmtliche Säuren Antheil. Mit der Zunahme der Oxydation der Fette nimmt das Absorptionsvermögen der Fette sowohl wie der daraus hergestellten flüssigen Antheile der Fettsäuren für Jod (die Jodzahl) in entsprechendem Maasse ab, welche Abnahme durch eine Oxydation und Zersetzung der ungesättigten Fettsäuren und durch eine Polymerisation derselben bewirkt wird; derartige oxydirte Fette zeigen im Refractometer eine wesentlich höhere Ablenkung als normale Fette; die Erhöhung der Ablenkung ist jedenfalls auf die Polymerisation der ungesättigten Fettsäuren zurück zu führen. Ranzig gewordene Fette zeigen im Allgemeinen einen höheren Schmelzpunkt als die frischen Fette.

Amerikanisches Schweineschmalz. Nach einem Berichte in der deutschen Fleischerzg. 1896 Nr. 7 nennt man in Nordamerika das in offenen Kesseln mit Dampfheizung hergestellte Schweineschmalz „Kettle-rendered lard“, das in Kesseln unter Druck hergestellte „Steam lard“. Je nach den Körpertheilen des Schweines, aus denen das Schmalz gewonnen wird, unterscheidet man: 1. Neutral lard, das als „kettle-rendered lard“ anzusprechen ist und fast ausschliesslich für die Margarinefabrikation verwendet wird. — 2. Leaflard (Liesenschmalz). Früher wurde diese Sorte durch Ausschmelzen der ganzen Liesen mit Dampf und Druck gewonnen. Jetzt verwendet man die Liesen meist zur Herstellung des „neutral lards“, das besser bezahlt wird; der Fettabfall wird dann auf Liesenschmalz verarbeitet. — 3. Choice kettle-

rendered lard oder Choice lard (ausgesuchtes Schmalz). Dieses Schmalz wird aus den Liesen, die nicht auf „neutral lard" verarbeitet werden, und aus Rückenspeck gewonnen. — 4. Prime steam lard (bestes Dampfschmalz) wird aus sämmtlichen Fetttheilen des Schweines bereitet. — 5. Butcher's lard (Schlächterschmalz), in New-York auch Newyork City lard genannt, wird über freiem Feuer ausgelassen und im Inlande selbst verbraucht. — 6. Off grade lard ist minderwerthiges Schmalz, weil es aus gesalzenem Speck bereitet wird. — 7. Dead hog grease. Dasselbe wird von gefallenen Schweinen hergestellt. Aus den Eingeweiden wird „brown grease", aus den sonstigen Theilen „white grease" hergestellt. — 8. Yellow grease; dies gelbe Fett wird aus den Abfällen der Packhäuser bereitet. — 9. Pigs-foot grease (Schweinsfüssefett) wird in Leimfabriken gewonnen. (Z. angew. 1896, 579.)

Bestimmung der Köttstorfer'schen Verseifungszahl besprechen R. Hefelmann und P. Mann (Ph. Centrh. 1895, Sonderabdr.). Nach ihren Versuchen liegt die Ursache der abweichenden Angaben verschiedener Beobachter an der Verwendung mangelhafter Gläser. (Z. angew. 1896, 177.)

Parallelismus der Refractometer- und der Jodzahl der Fette untersuchte R. Hefelmann (Ph. Centrh. 1895, 668). Er zeigt, dass bei den festen natürlichen und künstlichen Speisefetten ein Parallelismus zwischen Refractometer- und Jodzahl nur als im Grossen und Ganzen bestehend anzunehmen ist, dass aber zwei Fette mit gleicher Refractometerzahl durchaus nicht immer die gleiche Jodzahl ergeben müssen. Vor zu weit gehenden Anforderungen an das Refractometer in dieser Beziehung ist daher ausdrücklich zu warnen.

Amerikanisches Schweineschmalz. E. Utescher (Apoth.-Ztg. 1896, 118) und C. Enoch (Ph. Centrh. 1896, 787) besprechen die Jodzahl. Weitere Bemerkungen von Marx (Pharmzg. 1896, 201 u. 231), Soltsien (das. S. 231 u. 278). — Dupont (Bull. chim. 13, 775) empfiehlt die Silbernitratprobe.

Paprikaschote untersuchte B. v. Bitto (Landw. Vers. 46, 309), besonders die Samen, doch ist die Untersuchung noch nicht abgeschlossen.

Verfälschung von Safran. Nach H. Bremer (F. Lebensm. 3, 439) soll trockener Safran nicht mehr als 5 Proc. Petrolextract geben.

Verfälschung von Zimmt und Macis mit Zucker und den Nachweis des letzteren bespricht E. Späth (F. Lebensm. 1896, 291 u. 308).

Zur chemischen Kenntniss der Pfefferfrucht geben F. A. Bauer und A. Hilger (F. Lebensm. 1896, 113) Beiträge.

Ess-, Trink- und Kochgeschirre aus Zinkblech sind nach dem Gesetz vom 25. Juni 1887 über den Verkehr mit blei- und zinnhaltigen Gegenständen zwar nicht verboten, nach A. Schneider (Pharmzg. 1896, 390) aber trotzdem bedenklich.

Futtermittel.

Bestimmung von Pentosen und Pentosanen beschreibt B. **Tollens** (Z. angew. 1896, 194), desgl. die **Rohfaserbestimmung** (das. S. 409 u. 712).

Die Nothwendigkeit der Umgestaltung der jetzigen Futter- und Nahrungsmittel-Analyse begründet J. **König** (Landw. Vers. 48, 81). Hexosen und Pentosen müssen in den Analysen getrennt werden; Versuche ergaben, dass die nach der jetzigen Futter- und Nahrungsmittel-Analyse durch Anwendung von überhitztem Wasser unter Druck ausgeführten Stärkebestimmungen sämmtlich mehr oder weniger zu hoch sind. — **König** (Landw. Ztg. f. Westf. 30. Oct. 1896) stellt ferner eine Berechnung auf über die Preise der einzelnen Nährstoffe in den Kraftfuttermitteln nach den augenblicklichen Marktpreisen und unter Zugrundelegung eines Werthverhältnisses zwischen Proteïn, Fett, stickstofffreien Extractstoffen, wie 3 : 2 : 1. Auf dieser Grundlage und der Annahme der mittleren Zusammensetzung der Futtermittel ergibt sich folgende Vergleichung:

Futtermittel	Chemische Zusammensetzung						Summe der Futterwertheinheiten für 100 k	Mittlerer Marktpreis für 100 k	1 Futterwertheinheit kostet
	Wasser	Proteïn	Fett	Stickstofffreie Extractstoffe	Holzfaser	Asche			
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.		Mark	Pfg.
Weizengrandkleie . .	14,1	14,1	4,2	58,2	7,3	4,1	108,9	9,00	8,3
Weizenschalenkleie . .	13,6	13,6	3,4	54,8	8,9	5,7	102,4	8,50	8,3
Reismehl Nr. II . . .	12,2	12,5	12,5	46,4	8,5	7,9	108,9	9,50	8,7
Roggenkleie	12,2	14,5	3,2	59,5	6,0	4,6	109,4	9,00	8,2
Rapskuchen	12,2	31,1	9,9	29,2	11,2	7,4	142,3	8,75	6,1
Erdnusskuchen (mittlere Qualität)	11,2	45,5	7,5	25,6	5,6	4,6	177,1	14,50	8,2
Palmkernkuchen . .	10,4	6,3	10,5	37,5	21,4	3,9	107,4	10,50	9,8
Kokosnusskuchen . .	9,3	20,0	11,4	39,8	13,9	5,6	122,6	13,00	10,6
Leinkuchen	12,5	30,9	10,0	29,5	9,8	8,2	139,5	12,50	9,2
Baumwollsamenkuchen (beste Sorte) . . .	11,2	46.5	13,5	16,3	5,0	7,5	182,5	13,00	7,1
Sesamkuchen	11,1	87,5	12,5	20,9	8,1	9,9	158,4	12,50	7,9
Fleischfuttermehl . .	10,6	72,7	12,3	0,6	—	3,8	243,3	21,00	8,6
Trockene Biertreber .	9,5	21,0	7,0	42,5	15,5	4,5	119,5	9,50	8,9
Malzkeime	11,7	23,5	2,1	42,8	12,3	7,6	117,5	8,50	7,2
Trock. Getreideschlempe	10,2	22,5	6,6	45,1	9,6	6,0	125,8	12,00	9,6
Hafer	12,4	10,4	5,2	58,8	11,2	3,0	100,4	12,75	12,7
Roggen	15,1	11,5	1,8	67,8	2,0	1,8	105,9	12,50	11,8
Futtergerste	13,8	11,1	2,2	64,9	5,3	2,7	102,6	12,25	11,9
Mais	13,4	9,5	4,3	69,2	2,3	1,3	106,3	10,25	9,6
Futtererbsen	13,9	23,2	1,9	52,6	5,8	2,7	116,3	12,00	10,3
Bohnen	13,5	25,3	1,7	48,3	8,1	3,1	127,6	12,00	9,4

Hiernach kostet im Mittel der ersten 15 Futtermittel eine Futterwertheinheit 8,4 Pfg. oder je 1 k: Proteïn 25,2 Pfg., Fett 16,8 Pfg., stickstofffreie Extractstoffe 8,4 Pfg. Im vorigen Jahre waren dagegen die Preise nur: Proteïn 22,8 Pfg., Fett 15,2 Pfg., stickstofffreie Extractstoffe 7,6 Pfg.

Kapokkuchen, aus dem Samen des Kapokbaumes als Nebenproduct bei der Oelgewinnung erhalten, hatten nach F. J. van Pesch (Landw. Vers. 47, 471) folgende Zusammensetzung:

Wasser	12,4 bis	14,5 Proc.
Rohproteïn	26,4	29,8
Fett	5,8	10,7
Stickstofffreie Extractstoffe .	13,7	19,9
Rohfaser	22,2	29,7
Asche	6,0	7,5

Verdaulichkeit und Nährwerth der Kürbiskernkuchen und der Buchweizenkörner sind nach A. Wicke und H. Weiske (Landw. Vers. 46, 371) gut.

Bestimmung von Senföl in Futterkuchen beschreibt M. Passon (Z. angew. 1896, 422).

Untersuchung von Leinkuchen beschreiben B. A. van Ketel und A. C. Antusch (Z. angew. 1896, 581).

Sonnenblumenkuchen (Z. angew. 1896, 142):

	I	II
Wasser	10,19	8,48
Rohasche	6,21	6,02
Fett	10,61	3,19
Proteïn	44,04	45,35
Rohfaser	13,2	12,42
Zucker	—	—
N-freie Extractstoffe .	35,65	34,54

Futterwerth der sauren Rübenblätter. F. Lehmann (N. Rübenz. 37, 217) zeigt, dass die eingesäuerten Rübenblätter auch nach dem Auswaschen mit Wasser noch annähernd denselben Nährwerth haben wie Futterrüben.

Wirkung des Walfisch-Fleischmehls und des Heringsmehls bei der Verfütterung für Milchvieh untersuchte J. Sebelien (Landw. Vers. 46, 259). Darnach scheint ein directer Uebergang vom Futterfett in die Milch nicht stattzufinden.

Neue Bücher.

H. W. Dahlen: Bericht über die Verhandlungen des 14. deutschen Weinbau-Congresses in Neustadt a. d. Haardt.

Von den mitgetheilten, recht beachtenswerthen Vorträgen sind besonders zu nennen:

J. Nessler: Das Krankwerden des Weines,
Ders.: Bereitung der Rothweine,
P. Kulisch: Die deutschen Ausleseweine,
J. Wortmann: Reinhefen.

B. Fischer: Jahresbericht des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Breslau. (Breslau, E. Morgenstern.)

Der Jahresbericht enthält auch dieses Mal recht beachtenswerthe Mittheilungen über Nahrungsmittelprüfung.

C. Hager: Das Zuckersteuergesetz vom 27. Mai 1896. (Berlin, Puttkammer & Mühlbrecht.)

Vorliegendes Buch enthält das neue Zuckersteuergesetz nebst den Ausführungsbestimmungen mit Erläuterungen; es wird allen, welche mit diesem Gesetz zu thun haben, willkommen sein.

E. Hallier: Die Hefe der Alkoholgährung, insbesondere der Biergährung. (Weimar, C. Steinert.)

Nicht empfehlenswerth.

R. Kobert: Ueber den Kwass und dessen Bereitung. (Halle a. S., Tausch & Grosse.) Pr. 1 Mk.

Verf. beschreibt die Herstellung von Kwass und empfiehlt die Einführung dieses billigen Getränkes in Westeuropa. Kwass ist ein durch gleichzeitige saure und alkoholische Gährung 1. aus Mehl von Weizen, Roggen, Gerste, Buchweizen oder 2. aus einer diesen Mehlsorten entsprechenden Malzart, oder 3. aus Brot, oder 4. aus einem Gemische der genannten Stoffe mit oder ohne Zusatz von Zucker oder zuckerhaltigen Naturproducten bereitetes, im Stadium der Nachgährung befindliches alkoholarmes und hopfenfreies Getränk, dem meistens gewürzige Zusätze, und zwar namentlich Pfefferminze, hinzugefügt werden.

Müller-Thurgau: Die Herstellung unvergohrener und alkoholfreier Obst- und Traubenweine. (Frauenfeld, J. Huber.)

Müller lässt den trüben Traubensaft sofort von der Presse weg auf Flaschen füllen, zustöpseln und zugleich in einem mit Wasser angefüllten Kochkessel gestellt, auf 60 bis 70° erhitzen und $^1/_4$ Stunde bei dieser Temperatur erhalten, welche genügt, um alle Hefenzellen und sonstigen Pilze zu tödten. Hierauf kann der Saft filtrirt werden, was um so leichter auszuführen ist, als jetzt die sog. Trübbestandtheile, Pectin und andere schleimige Stoffe, welche sonst das Filtriren erschweren, durch das Erwärmen in festen Flocken ausgeschieden worden sind. Man kann auch den Saft in gut verschlossenen Flaschen ein Jahr lang aufbewahren und ihn erst dann filtriren. Nach dem Filtriren muss aber ein nochmaliges Pasteurisiren vorgenommen werden, wobei die Temperatur nicht höher steigen darf, als bei der ersten Pasteurisirung. Dann bleibt der Saft klar und hält sich in gut verschlossenen Flaschen mehrere Jahre. — Das ist zwar recht gut und schön, aber Wein erhält man auf diese Weise nicht, nur Traubensaft.

E. Prior: Chemie und Physiologie des Malzes und des Bieres. (Leipzig, J. A. Barth.) Pr. 11 Mk.

Verf. bespricht kurz das Wasser für Mälzerei und Brauzweck, sehr eingehend dann die Chemie und Physiologie des Malzes und des Bieres. Die überall mit Quellenangaben versehene Darstellung ist nicht nur Gährungschemikern, sondern besonders auch Nahrungsmittelchemikern, bez. chem. Untersuchungslaboratorien bestens zu empfehlen.

O. Saare: Die Industrie der Stärke und der Stärkefabrikate in den Vereinigten Staaten von Amerika und ihr Einfluss auf den englischen Markt. (Berlin, Julius Springer.) Pr. 3 Mk.

Verf. bespricht den Handelsverkehr mit Stärke und Stärkefabrikaten und schildert dann eingehend die amerikanischen Verfahren zur Herstellung von Stärke, Dextrin und Stärkezucker. Die kleine Schrift ist sehr beachtenswerth.

K. Windisch: Die chemische Untersuchung und Beurtheilung des Weines. (Berlin, Julius Springer.) Pr. 7 Mk.

Verf. bespricht die Darstellung des Weines, dann sehr eingehend die chemische Untersuchung des Weines und die Beurtheilung des Weines auf Grund der chemischen Untersuchung. Die fleissige Arbeit ist in jeder Beziehung empfehlenswerth.

K. Windisch: Tafel zur Ermittelung des Zuckergehaltes wässeriger Zuckerlösungen aus der Dichte bei 15°. (Berlin, Julius Springer.) Pr. 3 Mk.

Von der Kaiserlichen Normal-Aichungs-Commission ausgeführte Versuche haben ergeben, dass die i. J. 1864 von Gerlach gemachten Angaben und somit auch die darauf gegründeten Scheibler'schen Tabellen nicht ganz fehlerfrei sind. Vorliegende Tabelle ist nach diesen neuen Versuchen berechnet und daher jedenfalls jetzt maassgebend. Da sie zugleich als Extracttafel für die Untersuchung von Bier, Süssweinen, Likören, Fruchtsäften u. s. w. gilt, so ist sie besonders werthvoll für analytische Laboratorien.

VIII. Gruppe.

Chemische Technologie der Faserstoffe.

Gespinnstfasern.

Waschen der Rohwolle. Um nach F. Raschig (D. R. P. Nr. 86 560) die Natronseife für die Fabrikwäsche der Wolle (nicht die Pelzwäsche der Schafe) verwendbar zu machen, wozu bisher nur die theurere Kaliseife verwendet werden konnte, wird auf 4 Th. Natronseife 1 Th. Kresol oder dessen Natronverbindung zugesetzt, wodurch die Löslichkeit der Seife bedeutend vergrössert und praktische Verwendung für die Fabrikwäsche der Wolle ermöglicht wird. — 20 Th. Natronseife gebrauchen zu ihrer Lösung ungefähr 1000 Th. Wasser. Wenn man dagegen zu 20 Th. Natronseife 5 Th. Kresol hinzufügt, so löst sich das Gemisch bereits in 100 Th. Wasser von 40° auf, und diese Lösung, welche eine ausserordentliche Waschkraft besitzt, verträgt noch den Zusatz von 125 Th. einer 10proc. Sodalösung, ohne Seife abzuscheiden; sie wird dabei nur ziemlich dickflüssig. Auf Zusatz geringerer Sodamengen oder durch Verdünnung mit Wasser erhält man vollkommen dünnflüssige und doch noch sehr concentrirte Seifenlaugen. Das so erhaltene Gemisch ersetzt jedoch nicht nur die entsprechende Menge Kaliseife, sondern eine weit grössere Menge, da das Kresol selbst eine der Seife ähnliche reinigende Wirkung ausübt, welche zu derjenigen der Natronseife noch hinzukommt. Das Kresol kann auch bis zur Hälfte mit Natron abgesättigt werden, ohne dass dadurch der günstige Einfluss auf die Löslichkeit der Natronseife geändert wird. Das neue Verfahren soll nur bei der Fabrikwäsche der rohen Wolle nach der Schur angewendet werden, um die Wollfaser vollständig von Schweiss und Fett zu befreien.

Degummirung von thierischen und pflanzlichen Gespinnstfasern mittels Bauchspeicheldrüse nach J. Soltau (D. R. P. Nr. 85 760). Die in gewöhnlicher Weise gereinigten Rohstoffe (Cocons, wilde Seide, Flachs, Hanf, Chinagras) werden in geeigneten Gefässen mit Wasser behandelt, welchem etwa 1 Proc. Bauchspeicheldrüse in zerkleinertem Zustande oder eine entsprechende Menge durch irgend ein Conservirungsmittel (Glycerin, Salz, Trocknen) conser-

virter Bauchspeicheldrüse und $^1/_4$ Proc. doppelkohlensaures Natron zugesetzt ist. Hierauf wird das Ganze in geeigneter Weise auf eine Temperatur von 40° gebracht und in dieser Temperatur belassen, bis die Lösung der Pectinate u. s. w. sich vollzogen hat.

Vorrichtung zum Rösten von Flachs und Hanf nach Loppens & Deswarte (D. R. P. Nr. 88 850).

Entrindungsmaschine für Ramiestengel von A. D. Estienne (D. R. P. Nr. 84 738).

Vorrichtung zum Entgummiren, Waschen, Bleichen und dergl. von Fasermaterial von J. Burrows und D. E. Radclyffe (D. R. P. Nr. 87 180) ist dadurch gekennzeichnet, dass das Fasermaterial durch die Flotte in Trommeln *d* (Fig. 187) hindurch bewegt wird, welche bei ihrer fortschreitenden Bewegung gleichzeitig eine beständige Drehbewegung empfangen. Um ein leichtes Auswechseln der Trommeln *d* zu ermöglichen, sowie eine Drehung derselben herbeizuführen, werden dieselben in offenen, von endlosen Ketten bezw. Scheiben *B* getragenen Gabellagern *C* gestützt, wobei diese Ketten bezw. Scheiben *B* von Gleitbahnen *f* umschlossen sind, auf denen sich die Zapfen *c* der Trommel *d* abwälzen.

Fig. 187.

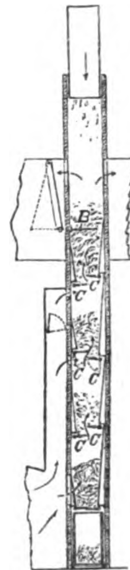
Mercerisiren pflanzlicher Faserstoffe. Nach Thomas & Prevost (D. R. P. Nr. 85 564) erleidet die Planzenfaser bei der Behandlung mit starken Aetzlaugen oder mit starken Säuren eine chemische Veränderung, in Folge deren sie eine bedeutende Anziehungskraft für alle Beizen und Farbstoffe erhält, so dass man z. B. bei gemischten Geweben auf der pflanzlichen Faser dunkle oder schwarze Farben erzeugen kann, während man der Seide beliebige andere Färbungen gibt. Hierbei macht sich jedoch der Uebelstand geltend, dass das pflanzliche Gewebe bei der Behandlung mit starken alkalischen Laugen oder mit starken Säuren in erheblichem Grade sich zusammenzieht. Dieser Uebelstand soll nach dem vorliegenden Verfahren dadurch vermieden werden, dass die pflanzliche Faser in stark gespanntem Zustand der Einwirkung der Basen und Säuren ausgesetzt und unter Beibehaltung der Spannung ausgewaschen wird. Nimmt man die Faser nunmehr von der Spannvorrichtung, so kann man sie weiter behandeln, ohne ein Einlaufen befürchten zu müssen. Als Lauge empfiehlt sich bei diesem Verfahren eine Natronlauge von 15 bis 32° Bé.; als Säure eine Schwefelsäure von 50 bis 55° Bé. Das Beizen und Färben der so präparirten Baumwollfaser geschieht in der üblichen Weise. — Handelt es sich um Gewebe, wo die Kette Seide und der Schuss Baumwolle ist, so werden die Stoffe breit aufgespannt und man begiesst sie

zunächst mit Lauge und wäscht sie nach der Beendigung der Umwandlung so lange mit Wasser aus, bis die Spannung nachlässt. (Das Verfahren bewährt sich sehr gut.)

Nachbehandlung von Wolle, welche behufs Hervorrufung von Seidenglanz gechlort worden ist. Nach Clad & Cp. (D. R. P. Nr. 97 460) besitzt die Wolle nach dem Chloren einen gelblichen Schein, welcher dem Schwefeln widersteht, so dass man bisher auf gechlorter Wolle kein reines Weiss oder sehr helle Farbtöne mehr hervorrufen konnte. Der gelbliche Schein lässt sich beseitigen durch ein Reductionsbad, z. B. eine Lösung von Zinnsalz und Salzsäure, welche bei 40 bis 50° angewendet wird.

Schachtofen zum Trocknen und Carbonisiren von Gespinnstfasern. Um nach A. J. Dern (D. R. P. Nr. 87 253) das Trockengut in abgemessenen Mengen auf die Klappen *C* (Fig. 188) gelangen zu lassen, ist bei diesem Schachtofen ein Rechen *B* angeordnet, welcher in der Waagerechten hin- und herbewegt wird. Indem der Rechen *B* sich zurückzieht, fällt ein Theil des Trockengutes auf das erste Klappenpaar *C*. Durch sein baldiges Vorstossen ist eine Unterstützung für die darüber liegende Trockengut-Säule geschaffen, so dass nur die zwischen dem Rechen *B* und den oberen Fallklappen *C* eingeschlossene Fasermasse sich weiter nach unten bewegen kann.

Fig. 188.



Zur Veredlung der Rohseide wird dieselbe nach Ris-Kummer (D. R. P. Nr. 87 288) mit Formaldehyd, in Gasform oder in Lösungen, behandelt. Sie wird dabei widerstandsfähiger und kann auch mit heissen Flüssigkeiten behandelt werden, wodurch das Färben der Rohseide erleichtert wird.

Künstliche Gespinnstfasern. Nach A. Millar (D. R. P. Nr. 88 225) wird mit Kaliumbichromat, Formaldehyd oder ähnlich wirkenden Stoffen versetzte Gelatinelösung, nachdem sie zur erforderlichen Consistenz eingedampft ist, in heissem Zustande in ein Gefäss gebracht, dessen Boden mit einer Anzahl feiner, warzenförmiger Oeffnungen ausgestattet ist, aus welchen die Gelatinemasse unter dem erforderlichen Druck in Form der gewünschten Fäden herausgepresst wird. Die fertigen Fäden werden durch Trocknen und Belichten in Wasser unlöslich gemacht. Es können auch die fertigen Fäden aus reiner Gelatine durch nachträgliche Behandlung mit den erwähnten Stoffen in Wasser unlöslich gemacht werden.

Erzeugung eines Seidenglanzes auf Garnen und Geweben aus Pflanzen- und Thier-, sowie aus gemischten Gespinnstfasern nach R. Deissler (D. R. P. Nr. 85 368). Während das Wollhaar in Folge seines runden Querschnitts nur von einer Linie Licht zu reflectiren im Stande ist, besitzt die Cocon-(Seiden-)faser

bei ihrer bandartigen Form auf jeder Breitseite eine Licht reflectirende Fläche von 0,01 bis 0,015 mm Breite. Die Wolle zeigt in Folge dessen der Seide gegenüber einen nur schwachen Lüster. Aehnlich verhält es sich mit anderen thierischen und pflanzlichen Faserstoffen. Presst man Wolle u. s. w. als Gewebe mit bekannten Hilfsmitteln, so entstehen auf den einzelnen Haaren bezw. Fasern zunächst kleine Flächen und es wird dadurch der Lüster etwas erhöht; presst man stärker, so entstehen grössere Flächen, die aber jetzt nicht mehr als Lüster, sondern als „Speckglanz" erscheinen, weil alle diese Flächen in einer Ebene liegen und beinahe ununterbrochen verbunden sind, also gleichzeitig Licht reflectiren können. Im Gegensatz hierzu spiegeln beim Seidengewebe nur allein die zahllosen, kleinen Flächen, welche, zufällig parallel gelagert, sich gerade in dem für das Auge richtigen Reflectionswinkel befinden. Dabei sind die einzelnen Flächen durch Linien oder andere Flächen, die zu jenen winklig sind, getrennt. Bei veränderter Lage des Gewebes oder des Auges reflectiren wieder zahllose andere parallele, d. h. in derselben Ebene liegende kleine Flächen. Um nun auch anderen, in mancher Beziehung die Seide übertreffenden, pflanzlichen oder thierischen Fasern oder Gemischen aus beiden, insbesondere Wolle, den Seidenglanz zu verleihen, ist es nöthig, auf den runden Haaren oder Fasern eine Anzahl Flächen zu erzeugen, die nicht in einer, sondern in verschiedenen zu einander winklig geneigten Ebenen liegen. Dies geschieht nun in folgender Weise: Auf einer Stahlplatte oder Stahlwalze werden zahlreiche kleine Flächen in verschiedenen winklig zu einander liegenden Ebenen eingravirt oder auf einer entsprechenden Maschine, etwa einer Hobelmaschine, eingeschnitten. Man kann das Aussehen der in einer Linie eingravirten Flächen gut mit dem Aussehen der geschränkten Zähne eines Sägeblattes vergleichen. Die Flächen sind so fein, dass 5 bis 20 Rillen oder 10 bis 40 Flächen auf 1 mm kommen. Mit einer solchen Platte wird nun z. B. das Gewebe unter einem Druck von 30 bis 50 k für 1 qm gepresst, so dass die Rillen parallel sind mit dem Garn, auf welchem der Seidenglanz erzeugt werden soll. Da nun nach der Einwirkung der Presse durch das Verziehen des Gewebes die einzelnen Haare oder dergl. des Garnes nicht gleichmässig in der Lage verharren, in welche sie während des Pressens gezwungen waren, so entsteht aus jeder gepressten Fläche wiederum eine grössere Anzahl kleinerer Flächen und es wird dadurch der Charakter der Seide erreicht. Die Verhinderung des Spiegelns erfolgt durch die eingepressten Linien, da dadurch ein Absetzen der Flächen und somit ein unterbrochenes Zurückwerfen des Lichtes herbeigeführt wird, was gerade den Lüster im Gegensatz zu dem durch die in gleicher Ebene liegenden zahlreichen kleinen Flächen erzeugten Glanz bedingt. Um den so erzeugten Lüster haltbar zu machen bezw. die kleinen Flächen zu fixiren, wird die Operation bei hohen Temperaturen mit oder ohne vorausgehendem oder nachfolgendem Einwirken von Dampf ausgeführt.

Eingehen von Wolle oder Wollgeweben zu verhüten. Nach A. Holz (D. R. P. Nr. 85 801) behandelt man die Wolle, welche

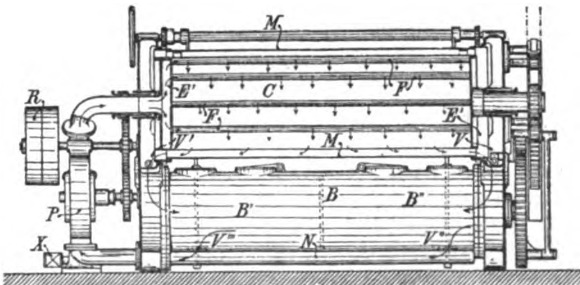
auch versponnen oder verwebt sein kann, mit Alaunlösung, bringt sie hierauf in Wasser, setzt sie dann einem elektrischen Strom aus und wiederholt diese Behandlung unter Ersatz der Alaunlösung durch ein Bad von Schwefelsäure, Ammoniak oder Soda nach Bedarf. Das Verfahren soll sich besonders für Wollentricotunterkleider eignen.

Entfernen von Mineralölflecken aus Geweben. Nach Wallach & Cp. und E. Schweitzer (D. R. P. Nr. 88 432) werden die aus der Weberei herstammenden lästigen Mineralölflecke, welche wegen der Unverseifbarkeit der Mineralöle der Behandlung mit Laugen widerstehen und beim späteren Ausfärben und Appretiren hervortreten, dadurch beseitigt, dass man der Seifenlauge im Bäuchkessel geringe Mengen Anilin oder Phenol zusetzt, welche lösend auf das Mineralöl wirken.

Zur Reinigung von Gewebestoffen mittels flüchtiger Fettlösungsmittel setzt man dem Fettlösungsmittel statt neutraler Seife saure Natron- oder Kali-Oelsäureseife („Saponoleïn“ genannt) zu, oder man benutzt Lösungen dieser sauren Seifen in flüchtigen Kohlenwasserstoffen, wie Petroleumbenzin, Steinkohlenbenzin, Ligroïn, Petroleum, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl, Kohlenstofftetrachlorid, Chloroform, Aether, Essigäther, Amylalkohol.

Benzinreinigung. Fig. 189 zeigt den Apparat von H. Treichler (D.R.P.Nr. 81 510), Fig. 190 den nach Zusatz Nr. 83 932. Will man die Wäsche mit Benzin behandeln, so füllt man dieselbe in den Cylinder *C* ein und schliesst alsdann den Deckel dieses Cylinders und des Mantels *M*. Hierauf wird durch die Pumpe *P* das Benzin im Kreis-

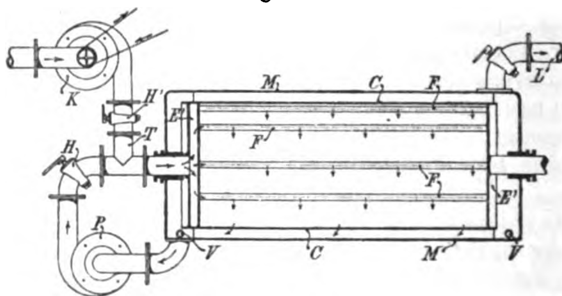
Fig. 189.



lauf entsprechend lange Zeit durch die Maschine getrieben. Die den Cylinder *C* mit der Pumpe *P* verbindende Rohrleitung ist jedoch in diesem Falle mit einem **T**-Stutzen *T* ausgestattet, von welchem aus eine Rohrleitung zu einem Ventilator *K* oder einer entsprechend wirkenden Einrichtung hinführt. Die zum Ventilator *K* führende Rohrleitung sowohl wie die die Pumpe *P* mit dem Cylinder *C* verbindende Rohrleitung kann durch einen Hahn *H'* bezw. *H* abgeschlossen werden. Ein auf dem

Mantel *M* aufgesetzter Rohrstutzen *L* führt zu einem geeigneten Sammelbehälter. Es kann bei dem Kreislauf des Benzins durch die Maschine der untere Behälter *B* wegfallen, wobei alsdann der eine Stutzen der Pumpe *P* mit dem unteren Ende des Mantels *M* in Verbindung steht.

Fig. 190.



Ist das Waschen beendet, so werden die Ventile *V* und *V'*, sowie der Hahn *H* geschlossen und der Ventilator *K* in Thätigkeit gesetzt. Das Gebläse *K* führt nun heisse Luft, die eine Temperatur von etwa 40 bis 45° besitzt, zu und treibt dieselbe in derselbene Weise, wie es vorher mit dem Benzin geschah, durch die Wand *E* in die Spritzröhren *F*, von wo sie in den Cylinder *C* gelangt und dort das in der Wäsche noch enthaltene Benzin verdampft bezw. mechanisch mitreisst. Das Luft- und Benzingemisch gelangt durch die Durchlochung des Cylinders *C* in den Mantel *M* und von diesem durch die Rohrleitung *L* in ein Sammelgefäss, wo das Benzin vollständig wiedergewonnen wird. Nachdem die Behandlung mit heisser Luft genügend lange Zeit durchgeführt ist, wird das Gebläse *K* abgestellt und die Wäsche, welche inzwischen vollkommen trocken geworden und jeden Benzingeruch verloren hat, in bekannter Weise aus dem Cylinder *C* entfernt. Die Rohrleitung *L* muss während des Waschens ebenso wie die zum Gebläse *K* führende Rohrleitung abgeschlossen werden.

Seidengewinnung bespricht H. Silbermann (Färbz. 1896, 250). In Frankreich ist die gelbe Rasse die beste, Tirol hat grüne, Ungarn gelbe Rassen; in beiden Ländern breitet sich die Seidencultur aus. Auch die levantische Seidenzucht nimmt zu; Bulgarien lieferte 1890 erst 600 hk, 1896 aber 5000 hk. Der Kaukasus liefert etwa 80 000 hk aber minderwerthige Seide. In China schreitet die Seidencultur immer fort, desgl. in Japan; sogar in Indien, wo sie Jahrzehnte lang darniederlag, wird wieder eine gewisse Belebung sichtbar. Weit entfernt, die Feinheit und Gleichmässigkeit der europäischen Seiden zu erreichen, ist die asiatische Production der Menge nach überwältigend. China liefert etwa 2 700 000 hk Cocons, könnte aber erheblich mehr liefern. Das ganze Gebiet Centralasiens, Persiens und die am Ausgang des Mittelalters, zur Zeit der venetianischen Herrschaft, so blühenden

Sitze der Seidencultur an den Gestaden des Kaspischen und des Schwarzen Meeres, schliesslich die nördliche Zone Afrikas sind die Stätten, wo dem Seidenbau von der Natur durchaus günstige Daseinsbedingungen geboten werden. In Amerika scheint man die früher unermüdlichen Bestrebungen, die Seidencultur einzuführen, aufgegeben zu haben. Die Gesammternte der Erde dürfte sich zur Zeit auf 4 600 000 hk frischer Cocons beziffern lassen, entsprechend 280 000 hk Grège. Die Gewinnung der Rohseide, d. i. die Seidenhasplerei, schritt in letzter Zeit in Europa in technischer Hinsicht wesentlich vorwärts; die mechanischen Coconschläger, combinirte Haspel, welche die Ausbeute vergrössern, Vorrichtungen zum Aufsaugen von Dampf u. s. w., bürgern sich immer mehr ein.

Herstellung von Seidenwolle bespricht E. Stobbe (Färbz. 1896, 330). Er rechnet auf 5 k Strickgarn 0,5 bis 1 k Chlorkalk, rührt mit Wasser zu einer Milch an, säuert das Bad mit Salzsäure an, bis es deutlich sauer schmeckt (3 bis 4 *l* auf 2 cbm Flotte), erwärmt auf etwa 70° und geht mit dem Garn ein. Nach mehrmaligem Umziehen wird aufgelegt, die Chlorkalkmilch hineingegeben und bei obiger Temperatur etwa $^3/_4$ Stunden flott umgezogen. Hiernach, ohne von den Stöcken zu nehmen, gut spülen auf einer Kufe mit etwas Sodazusatz, um den Säureüberschuss zu neutralisiren. Dann werden andere Stöcke durchgeschoben und das Garn ist zum Färben fertig. Viel schwieriger ist das Chloren bei hellen Farben, weil hierbei unter allen Umständen ein Gelbwerden der Wolle vermieden werden muss. Es ist also grosse Vorsicht geboten. Auch die schönen Spindler'schen hellen Farben zeigen einen geringeren Griff als die dunklen; dies rührt daher, dass hier das Chloren nicht soweit getrieben werden kann. Es ist bei hellen Farben durchaus empfehlenswerth, nur die klare Chlorkalklösung zu verwenden, weil sonst durch ungelöste Brocken leicht gelbe Flecke entstehen können. Man rechnet auf 5 k Garn die klare Lösung von 1 k Chlorkalk und verfährt, wie bei den dunklen Farben, auch hier in der Wärme. Das beste Mittel, die Gelbfärbung möglichst lange hintanzuhalten, ist ein starksaures Bad. Man nehme also etwas mehr Säure, als bei den dunklen Farben. Beim Arbeiten ist im Auge zu behalten, da die Wolle ungemein schnell gegen Chlor reagirt, dass das Garn in allen seinen Theilen möglichst gleichmässig und gleichzeitig mit der Flotte in Berührung kommt, also kleinere Mengen, kleine Geschirre, nicht zu dicke Gebinde, flottes Umziehen, öfteres Versetzen der Eckstücke nach der Mitte, bei grösseren Posten mit vier Mann arbeiten. Lässt man diese Vorsichtsmaassregeln ausser Acht, so wird die Wolle leicht gelbstreifig, die Gelbfärbung stellt sich strähnenweise ein, einzelne Gebinde bleiben weiss, andere nehmen einen crèmefarbigen Ton an. — Die Bemühungen, Seidengriff auch auf Moosgarnen zu erzeugen, waren ohne Erfolg. — Beim Färben hat man sich zu erinnern, dass gechlorte Wolle schneller Farbstoff anzieht, als gewöhnliche, dass man deshalb beim Färben Vorsicht beobachten muss, um nicht unegale Farben zu erhalten. Am gefährlichsten ist Naphtolschwarz, dessen Ausgiebigkeit auf gechlorte Wolle um das Doppelte vermehrt ist.

Man lässt es bei Seidenwolle am besten ganz aus dem Spiele. Schwarz ist für Strickgarn die gangbarste Farbe. Es wird neuerdings, nachdem der Preis für das Product wesentlich herabgesetzt worden ist, allgemein mit Diamantschwarz (Bayer) gefärbt. Durch seine Echtheit hat es andere Theerfarbstoffe verdrängt. Es ist auch für Seidenwolle ganz vorzüglich. Man entferne vorher sorgfältig überschüssige Salzsäure aus der Wolle, koche langsam mit 10 Proc. Glaubersalz und wenig Essigsäure an. Es ist empfehlenswerth, die Säure in 2 Portionen zuzusetzen. Man achte darauf, dass der Faden gut durchfärbt, da, besonders bei scharf drellirtem Garn, noch mehr Neigung dazu vorhanden ist, als bei ungechlortem. — Man benöthigt etwa 2,5 Proc. Farbstoff, also kaum weniger, als auf ungechlortem Garn, und nimmt zweckmässig, um den etwas rothen Ton zu decken, 2 Proc. Schwarz und 0,5 Proc. Diamantgrün. Um das Schwarz noch tiefer zu erhalten, ist es kein Fehler, wenn das Garn beim Chloren recht gelb geworden ist. Sodann färben, chromiren, seifen, säuern, fertig. Bei Weftgarnen, wo die absolute Waschechtheit weniger ins Gewicht fällt, kann man auch Naphtylaminschwarz anwenden, St. zieht aber auch hier Diamantschwarz vor. Man braucht auf gewöhnlichem Garn 3 bis 3,5 Proc. Naphtylaminschwarz und auf gechlortem noch weniger. Alle anderen dunklen und Modefarben werden mit gut egalisirenden Farbstoffen, wie sonst üblich, hergestellt, man hält jedoch zweckmässig das Bad in der Säure zurück. — Die hellen Farben, rosa, weiss, crême werden jetzt nur noch als sog. Schwefelfarben erzeugt, d. h. solche, die nach dem Färben, um die Klarheit des Tones zu heben, geschwefelt werden. Ein schönes Weiss ist auf Seidenwolle nicht herzustellen. Man kann der Wolle den gelblichen, vom Chlorbad stammenden Ton durch Schwefeln (oder auch andere Bleichmittel) nehmen, aber zu völligem Weiss wie auf ungechlorter Wolle bringt man es selbst durch mehrmalige Wiederholung des Schwefelns nicht mehr. Crême, Mais und ähnliche Farben färbt man auf einem Seifenbad mit Auramin und Rhodamin. Während Rhodamin im Gegensatz zu anderen basischen Farbstoffen (Safranin, Auramin) Wolle auf einem (gut schäumenden) Seifbade nicht anfärbt, zieht es merkwürdigerweise auf gechlorter Wolle mit Leichtigkeit auf Seife. Man kann das Bad bei Weft- und Strickgarn ruhig kochend machen und wie Seide färben, der Faden leidet nicht im Geringsten, während Kammgarne (selbst 8fach Zephyr) schon in kalter Seife zerfallen. Hellblau wird ebenfalls auf Seife mit Victoriablau B gefärbt. Darnach schleudern und in der Seife schwefeln. Das Garn kommt griffig aus der Kammer. Um die Nüance genau zu treffen, muss man natürlich mit dem Färben von Schwefelfarben Bescheid wissen. — Es ist sicher, dass die Herstellung des Seidengriffes ein überaus undankbares Geschäft ist. Bei den vielen Garnsorten und Qualitäten, die Anfangs verlangt wurden, begegnete es alle Augenblicke, dass bei der einen der Griff sehr gut und bei der anderen gleich Null war, obgleich beide zusammen gechlort und gefärbt waren. Bis der Färber die nöthige Erfahrung hatte, war dem Fabrikanten meistens die Lust an dem neuen Artikel bei den unausbleiblichen Re-

passagen vergangen. Wenn der Griff am Ende nicht genügt, so ist meistens nichts zu thun, auch nochmaliges Seifen und Säuern hilft nichts, wenn der Fehler am Chloren liegt. Noch einmal zu chloren, gestattet oft die Farbe nicht, Diamantschwarz z. B. wird braun. — Was aber der Neuheit am meisten geschadet hat, ist, dass das Garn durch das Chloren einen Gewichtsverlust von nahezu 10 Proc. erleidet, und dann, dass der Griff oft nach einiger Zeit verloren geht, oder doch wenigstens erheblich nachlässt. (Vgl. J. 1896, 967.)

Bleicherei.

Entfetten und Bleichen von Baumwolle, Leinen u. dgl. Um nach H. Thies und E. Herzig (D. R. P. Nr. 85 689) in dem zum Entfetten und Bleichen dienenden Bäuchkessel die Circulation der Bäuchflüssigkeit aufrecht zu erhalten, wird der Dampf nicht wie nach Pat. 59 674 abgesaugt, sondern condensirt. Auch soll man ein Gas, Leuchtgas oder Stickstoff, oder eine leicht vergasbare Flüssigkeit, wie Petroleumbenzin, in den oberen Theil des Bäuchkessels einführen, um Druck zu erzeugen. Das zum Condensiren des Dampfes und zum Auswaschen benutzte heisse Wasser wird zur Ausnutzung seiner Wärme der Bäuchflüssigkeit in einem Rohrkessel im Gegenstrom entgegengeführt.

Breitwaschmaschine von H. Schiedges (D. R. P. Nr. 86455, 87 262 u. 87 745).

Verfahren zur Herstellung von Vorgarnsträhnen aus Flachs, Hanf u. s. w. für die Zwecke des Bleichens, Färbens u. dgl. von R. G. Campbell (D. R. P. Nr. 87 820) ermöglicht, loses Vorgarn, z. B. aus Flachs und Hanf, in Strähnenform mit Alkalien, Bleich- und Färbemitteln zu behandeln, dadurch, dass zwei oder mehr Vorgarnfäden zusammengedreht und dann gehaspelt werden.

Verfahren zum Bleichen von Baumwollgarn in Form von Wickeln. Nach A. Schott (D. R. P. Nr. 88 945) scheidet sich beim Spülen der zur Bleichung mit Natronlauge gekochten Baumwollengarn-Wickel mit Wasser im Innern des Wickels in Folge des Verdünnens der alkalischen Lösung ein bräunlicher Niederschlag ab, welcher dem Weiss der innersten Lagen des Winkels einen zwar nur leichten, aber doch störenden bräunlichen Schein ertheilt. Um diesen durch Bildung leicht löslicher Sulfit-Doppelverbindungen zu beseitigen, werden die Wickel, ehe sie mit Chlorkalk gebleicht werden, mit Schwefligsäure behandelt. Die Wickel werden dann auch im Innern rein weiss gebleicht.

Gauffrirungen werden nach Heilmann & Cp. (D. R. P. Nr. 88 946) derart fixirt, dass die Gewebe benetzt werden können, ohne sie wieder zu verlieren, indem man sie mit Albuminlösung tränkt und während des Gauffrirens gleichzeitig erhitzt, wodurch das Albumin coagulirt und in Wasser unlöslich wird.

Maschine zum Appretiren und Imprägniren von Stoffen mit durch die aus den letzteren ausgepresste, in den Bottich zurücklaufende

Appreturmasse gebildetem Rührwerk. Nach H. Zwieger (D. R. P. Nr. 84 342) soll das Aufrühren der im Bottich befindlichen Appreturmasse dadurch erfolgen, dass die von den Quetschwalzen aus dem Stoffe ausgepresste Masse in Sammelbehältern aufgefangen und durch Leitungen in den Bottich zurückgeführt wird.

Strähngarn-Schlichtmaschine von B. Cohnen (D. R. P. Nr. 84 851 u. 86 794). — Kalander von E. Gessner (D. R. P. Nr. 84 979), F. Gebauer (D. R. P. Nr. 86 884), O. Schmidt (D. R. P. Nr. 89 201).

Wasserdichtmachen von Geweben, Fasern und Papier. Nach Chemische Fabrik auf Actien, vorm. E. Schering (D. R. P. Nr. 88 114) werden Gewebe oder Fasern oder Papier mit Leim- oder Gelatinelösung getränkt und sodann der Einwirkung von gasförmigem oder gelöstem Formaldehyd ausgesetzt, wodurch der Leim oder die Gelatine in heissem Wasser unlöslich wird und einen nicht rissigen, zusammenhängenden elastischen Ueberzug bildet. Die Producte des Verfahrens eignen sich z. B. als Ersatz des Guttaperchapapiers bei antiseptischen Verbänden.

Zum Wasserdichtmachen von Faserstoffen löst man nach Amos & Cp. (D. R. P. Nr. 88 012) fett- oder ölsaure Thonerde (Aluminium-Oleat, -Stearat o. dgl.) entweder rein oder mit Fetten, Oelen, Harzen, Wachs gemischt zu 0,5 bis 1 Proc. in Benzol, tränkt mit dieser Lösung die Faser- oder Gewebestoffe und lässt das Benzol verdunsten. Das Verfahren eignet sich besonders für wasserempfindliche Gewebestoffe, wie appretirte oder in bestimmter Weise gefärbte Stoffe und Seidenstoffe.

Zur Herstellung von wasserdichtem Gewebe tränkt man nach J. Breitenfeld (D. R. P. Nr. 86 705) die Gewebe zunächst mit einem Eiweissstoff, einer Ferrocyanverbindung oder mit Tannin oder einer anderen Gerbstoffart und darauf mit Kupferoxydammoniak und trocknet sie stark; hierbei kann auch die Reihenfolge der ersten beiden Operationen umgekehrt werden. Das Kupferoxyd bildet mit den übrigen genannten Substanzen Niederschläge von verschiedener Farbe, so dass man wasserdichte Gewebe in verschiedenen echten Farben erhält.

Zur Herstellung von wasserdichten Geweben unter Anwendung von Theerfarbstoffen mit Cuprammon werden nach Boedinghaus & Cp. (D. R. P. Nr. 87 998) die noch nicht versponnenen Fasern oder Garne oder Gewebe mit solchen Theerfarbstoffen gefärbt, welche von Cuprammon nicht zerstört werden, z. B. mit Diphenylorange, Benzoazurin, Chloramingelb oder Diamantschwarz, getrocknet und hierauf mit Cuprammon imprägnirt, um sie wasserdicht zu machen. Auf diese Weise gelingt es beim Wasserdichtmachen mit Cuprammon, den Geweben eine echte Färbung zu ertheilen.

Appretur halbseidener Kleider- und Futterstoffe beschreibt A. Lohmann (Färbz. 1896, 147). Die einleitende Behandlung bildet gewöhnlich das Sengen, da durch das Bearbeiten und Kochen

der Stücke in der Farbe ein Theil der kleinen Fäserchen und Härchen gelockert wird, welche die Waare rauh und faserig erscheinen lassen. Wie bekannt, geschieht dies auf der vielfach angewandten Gassenge mit Doppelschlitzbrenner (Fig. 191), durch welche die vorher auf dem Cylinder gut nachgetrocknete Waare gewöhnlich 2 bis 3 Mal rechts und ein Mal links passirt. Die Gassengmaschinen sind entweder zum einseitigen Sengen, wie dies zumeist der Fall ist, oder auch zum doppelseitigen eingerichtet. Ein Gemisch aus Leuchtgas und Luft, welches in den Schlitzbrenner einströmt, muss so geregelt sein, dass es mit hellblauer, nicht leuchtender und nicht russender Flamme brennt. Durch ein Paar Bürstenwalzen, welche zugleich an der Maschine mit angebracht sind, werden die leicht anhaftenden Funken abgelöscht, denn bekanntlich fängt eine gefärbte Waare sehr leicht Feuer. — Zum Tränken der leichten Stoffe mit der Gummilösung beschickt man den Trog der Gummirmaschine (Fig. 192) mit einem Ansatz, der aus Traganthschleim, Stärke, Leim, Dextrin und Glycerin hergestellt wird. Je nach der erforderlichen Steifheit der Waare wird Leim und Dextrin in grösseren oder geringeren Mengen zugesetzt, wie auch die Temperatur der Masse je nach Empfindlichkeit der Farben zwischen 30 und 50° schwankt. Ein geringer Zusatz von Olivenöl oder Ricinusöl wird gern bei dunklen Farben der Masse zugegeben, wodurch der Baumwolle bei der späteren Behandlung ein grösserer Glanz verliehen wird. Die untere Walze taucht in die Gummimasse ein und überträgt diese auf die mit der rechten Seite nach oben passirende Waare, so dass nur die Baumwolle imprägnirt wird. Es folgt das Trocknen, wobei die gestärkte Seite nicht mit den Trockencylindern in Berührung kommen darf. — Das Gummiren (Fig. 193) der schweren Atlasstoffe wird auf ähnliche Weise vorgenommen, jedoch mit dem Unter-

Fig. 191.

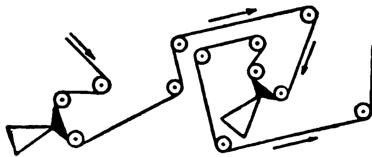


Fig. 192.

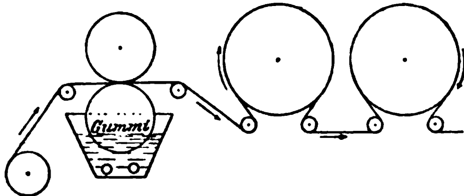
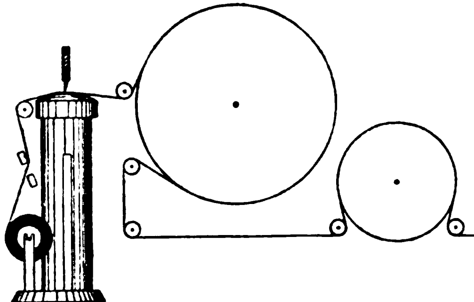


Fig. 193.

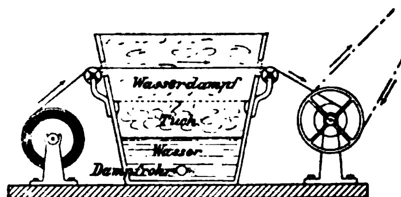


schied, dass der Gummikleister direct auf die Waare aufgetragen wird. Hier wählt man einen dicken Brei, welcher nur aus Gummitraganth, Leim, Dextrin und Ricinusöl besteht. Das Lösen des Gummitraganthes muss mit grösster Sorgfalt, unter stetem Umrühren geschehen. Man wählt zu einem Ansatz z. B.:

2 k Gummitraganth in 150 *l* Wasser,
150 „ Leim,
150 „ Dextrin,
200 „ Ricinusöl.

Nachdem der Brei gut gekocht ist, wird derselbe durch ein leinenes Tuch gepresst, um die schmutzigen Bestandtheile, welche sich im Traganth vorfinden, zurückzuhalten. Die Waare läuft mit dem Rücken nach oben über einen gepolsterten Gummirtisch, auf dem sich ein Abstreichmesser befindet, das so eingestellt ist, dass es die Waare nur leicht berührt. Die noch warme Masse wird nun auf die Rückseite des Stoffes gebracht, und von dem Messer beim Einrücken der Maschine gleichmässig abgestrichen. Auch hier erfolgt ein sofortiges Trocknen auf der Cylindertrockenmaschine. — Vergleicht man die gestärkte Waare mit der zuletzt gummirten, so bemerkt man bei der ersteren kaum den Stärkegehalt, während die Atlaswaare fast steif wie Papier ist. Um nun hier den nothwendigen weichen Griff zu erzielen, wird zunächst auf der Brechmaschine ausgebrochen. Diese Maschine besteht aus einer Reihe von Holzrollen (neueres Verfahren), welche mit kleinen Messingknöpfen dicht besetzt sind, durch welche die Waare wellenförmig durchgezogen wird. Dieses bezweckt eine Lockerung des steif gebundenen Gummitraganthes, wodurch dieser gebrochen wird und die Waare weich erscheinen lässt. Häufig geschieht diese Behandlung erst nach der folgenden Operation, dem Kalandern. Ein nach dem Brechen folgendes Dämpfen hebt den Glanz der Seide besonders, da sie leicht speckig erscheint. Die Waare geht zu diesem Zweck in einen Dämpfkasten (Fig. 194); in diesem befindet sich auf dem Boden ein Dampfrohr, welches das den Kasten bis zur Hälfte füllende Wasser zum Kochen treibt. Damit sich der Dampf an der Waare nicht in Gestalt von Tropfen niederschlägt, ist ein Tuch in einiger Entfernung über dem Wasserbade angebracht, welches auch bei zu starkem Kochen ein Bespritzen der Waare verhindert. Diese Behandlung macht in der Regel nur die schwerere Waare durch, die leichtere dagegen kommt unmittelbar nach dem Stärken zum Kalandern bez. Mangeln.

Fig. 194.



Appretur halbseidener Stoffe aus Wolle und Seide beschreibt A. Lohmann (Färbz. 1896, 201).

Appretur von Bettinlets, Satin und Nanking wird von A. Westdrupp (M. Textil. 1896, 343) beschrieben. Folgende Schlichten sollen sicher gute Resultate ergeben.

Auf 900 *l* Schlichtmasse:

I. 15 k Weizenstärke,
8 „ Pflanzengummi,
4 „ Unschlitt,
1 „ Marseiller Seife,
200 g kohlensaures Natron und
100 „ essigsaures Natron.

Masse 90 Minuten, womöglich in geschlossenem Kessel, kochen lassen.

II. 10 k Weizenstärke,
10 „ Sagomehl,
4 „ Unschlitt,
1½ „ Marseiller Seife,
200 g kohlensaures Natron,
100 „ essigsaures Natron,
1 *l* Türkischrothöl, 60proc.

Wie oben kochen lassen.

III. 5 k Weizenstärke,
10 „ Pflanzengummi,
10 „ Sagomehl,
4 „ Kartoffelstärke,
4 „ Unschlitt,
2 „ Marseiller Seife,
250 g kohlensaures Natron,
80 „ Natriumsuperoxyd.

Kochen wie oben.

Man lässt erst aufkochen, gibt dann Fette und Seife entweder aufgelöst zu, oder löst durch nochmaliges Kochen auf, dann kühlt man mit kaltem Wasser ab, gibt dann Mehl und Stärkearten, vorher in kaltem Wasser eingerührt, zu, setzt die etwa noch fehlende Menge Wasser zu, treibt zum Kochen und gibt dann die anderen Chemikalien langsam darüber, kocht dann die angegebene Zeit. Besonders vorsichtig muss man beim Zusetzen und Umgang von Natriumsuperoxyd sein, weil dieses feuergefährlich ist. Man streut es mittels eines Metalllöffels ganz langsam darüber.

Appretur von Rohbaumwollwaaren wird beschrieben (M. Textil. 1896, 578).

Zum Wasserdichtmachen von Loden und Tuchen wird das Tränken mit essigsaurer Thonerde empfohlen (Oesterr. Woll. 1896, 169). Man bereitet zwei Lösungen, die eine aus 1 k Alaun in 35 *l* warmem Wasser, die andere aus 1 k Bleizucker in der gleichen Wassermenge. Beide Lösungen werden zusammen gegossen. Nach einiger Zeit wird die oben stehende Flüssigkeit abgezogen und die zuvor fertig appretirte Waare damit getränkt, indem man entweder den Stoff in die Lösung einlegt, oder ihn auf der Waschmaschine mit derselben behandelt. Letzteres ist vortheilhafter, indem der Walzendruck eine innigere Vereinigung des Stoffes mit der Lösung bezweckt. Bei blossem Einlegen

muss der Stoff 2 bis 3 Stunden in der Lösung verbleiben, dann wird ausgerungen oder ausgequetscht und ohne zu spülen getrocknet. Die trockene Waare ist gut auszuklopfen. Um das Stauben derselben zu verhüten, kann man der Thonerdelösung etwas Hausenblase zufügen. In dieser Weise imprägnirte Stoffe sind durchaus wasserdicht, ohne indessen ihre Porosität oder Luftdurchlässigkeit verloren zu haben.

Färberei, Zeugdruck.

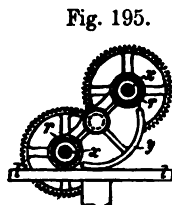
Patentirte Apparate und Verfahren. Maschine zum Schlichten, Waschen, Färben u. s. w. von Strähngarn von A. Monforts (D. R. P. Nr. 85 908) ist mit einer die Garnsträhne aufnehmenden, auf einer sich drehenden Kurbel drehbar angeordneten Rolle versehen, welche ausser ihrer Kreisbewegung um die Kurbelwelle eine ununterbrochene Drehbewegung um ihre eigene Achse zwangläufig erhält.

Zum Färben u. s. w. von Garnen oder Vorgespinnsten mittels eines in offener Kufe umlaufenden Gestelles werden nach J. Pritchard und F. A. Blair (D. R. P. Nr. 84 152) die Strähnträger aus stellbaren Stangenrahmen gebildet, die bei der Drehung des Gestelles zum Zwecke einer gleichmässigen Einwirkung der Flüssigkeit auf das Material dadurch eine Theildrehung erhalten, dass an den Strähnträgerzapfen angebrachte Zahnräder periodisch mit Zähnen eines feststehenden Ringes in Eingriff kommen. Auf dem cylindrischen Umfange des Ringes laufende, die Strähnträger an einer Drehung verhindernde Knaggen treten dabei für gewöhnlich in eine Aussparung des Ringes.

Zum Packen von zu Cops oder Kreuzspulen oder dergl. aufgespulten Garnen für die Zwecke des Bleichens, Färbens, Kochens u. s. w. werden nach A. Vogelsang (D. R. P. Nr. 85 938) die Garnspulen, um sie gegen Garnverluste verursachende Beschädigungen zu schützen, ohne Spindeln lothrecht stehend in von einander getrennten Schichten über einander in Rahmen mit Siebböden eingesetzt.

Färben von Garn, Faserbändern u. s. w. in Strähnform. Nach A. Burckhardt (D. R. P. Nr. 85 437 u. 89 547) sind die Garnträger *x* (Fig. 195) oder Haspel paarweise an den Enden drehbarer und auf einem wagrecht hin und her bewegbaren Lineal *l* ruhender Segmente *y* gelagert und mit ebenfalls über dem Lineal angeordneten Frictionsrollen *r* versehen. Beim Betrieb der Maschine erhalten durch die Hin- und Herbewegung des Lineals *l* die Haspel- bezw. Garnträgerpaare abwechselnd durch die Friction des Lineals *l* auf den Segmenten *y* eine durch das Anschlagen der einen oder der anderen Frictionsrolle *r* eines jeden Haspel- bezw. Garnträgerpaares auf das Lineal begrenzte oscillirende Bewegung und durch die Friction des Lineals an den an dasselbe angestossenen Frictionsrollen *r* eine rotirende Bewegung.

Fig. 195.



Apparat zum Färben, Beizen und Waschen von Gespinnsten. Nach E. Märtens (D. R. P. Nr. 86 274) soll der Umlauf der Flotte, d. h. deren Richtung in bestimmten Zeitabschnitten selbstthätig wechseln, so dass das in den geschlossenen Kreislauf eingeschaltete, und in seinem Behälter der Durchdringung der Flotte ausgesetzte Gut nicht nur einer Druck- oder Saugwirkung, sondern jeweils beiden Wirkungen zugleich mit zeitweisem Wechsel der Durchdringungsrichtung unterliegt. Die Fig. 196 u. 197 stellen die Anordnung schematisch in zwei Umschaltlagen dar. Der das zu behandelnde Gut aufnehmende Behälter umfasst in bekannter Weise zwei getrennte Kammern *m* und *n*, in deren einer das Gespinnst, Garn u. dgl. derart untergebracht ist, dass die Flüssigkeit nur unter Durchdringung des Materials aus der einen zur anderen Kammer gelangen kann. Die obere Kammer *m* ist durch ein Rohr a_1, die untere Kammer *n* durch ein Rohr a_2 mit dem Gehäuse des Vierweghahnes *v* auf gegenüberliegenden Seiten desselben verbunden. Zum Vierweghahn führen ferner, ebenfalls auf gegenüberliegenden Seiten, die Leitungen *p* und *q* der Pumpe *P*; *q* sei die Saugleitung, *p* die Druckleitung. In Stellung Fig. 196 fördert die Pumpe die Flotte durch *p*, a_1 nach *m*, von hier nach *n*, a_2 nach *q*. In Stellung Fig. 197 steht die Kammer *m* mit der Saugseite und die Kammer *n* mit der Druckseite der Pumpe in Verbindung.

Fig. 196.

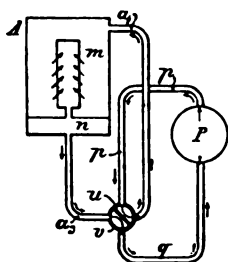
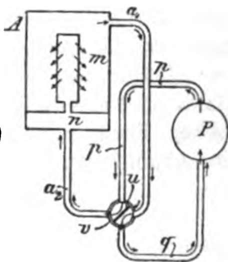
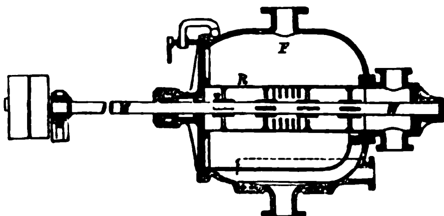


Fig. 197.



Färbeapparat von B. Thies (D. R. P. Nr. 87 314). Bei dem Materialbehälter für Gespinnst-Färbeapparate nach Pat. 78 745 und 83 545 sind die das Material tragenden Rohrstücke durch eine einzige, auch für die Aufnahme von Geweben u. s. w. geeignete Trommel *R* (Fig. 198) ersetzt. Die Führung dieser Trommel wird durch eine in ihrer Achse liegende Welle *W* gebildet, mit welcher die Trommel im Innern des Behälters *F* rotirt, und auf welcher sie bei geöffnetem Behälter in der Achsenrichtung zwecks Beschickung verschoben werden kann.

Fig. 198.



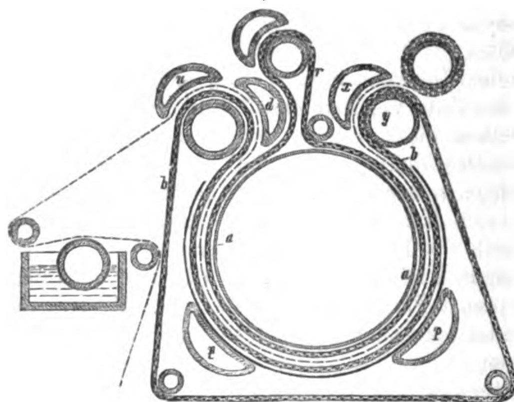
Zum Färben und Waschen von Garn werden nach S. Spencer (D. R. P. Nr. 85 073) die Garnsträhne in der Flotte dadurch auf- und abbewegt und gleichzeitig umgezogen, dass sie über zwei über

einanderliegende Stangen gehängt werden, von denen die obere eine senkrechte auf- und abgehende und die untere gleichzeitig eine wagerechte hin- und hergehende Bewegung ausführt. Das Umziehen schwerer Garnsträhne wird dadurch gesichert, dass dieselben durch die sich wagerecht hin und her bewegenden Stangen im geeigneten Augenblick gegen festliegende Stangen gepresst werden.

Zum Entluften von Faserstoffen tritt nach H. Thies (D. R. P. Nr. 85 119) an Stelle der mehrfachen Behandlung der Faserstoffe mit Wasser von 2 Atm. Druck (nach Pat. 79 102) eine nur einmalige Behandlung unter grösserem Druck, da das Absorptionsvermögen des Wassers proportional dem Drucke steigt. Beim Ablassen des Wassers wird durch Dampf oder nachgepumptes luftfreies Wasser ein Wiederfallen des Druckes verhütet.

Dämpfen von Geweben u. dgl. Nach E. A. M. Schulze (D. R. P. Nr. 87 350) wird bei dem Verfahren zum Dämpfen von Geweben, Filzen u. s. w. zum Zwecke der Fixirung der Dämpfwirkung und der Abkühlung des Arbeitsgutes durch die einfachen Lagen desselben, nachdem es die zum Dämpfen dienende Vorrichtung, bezw. den Heizcylinder, verlassen hat, Luft oder Luft mit Gas gemischt, oder Gas hindurchgesaugt oder hindurchgepresst, während gleichzeitig das Arbeitsgut unter Druck gehalten ist. Die hierzu dienende Vorrichtung besteht aus einer Heiztrommel *a* (Fig. 199), welche von mehreren Heizkörpern *u d p p* umgeben ist. Der zu dämpfende Stoff wird mittels zweier endloser Tücher *b r* zwischen der Heiztrommel und den Heizkörpern hindurchgeführt und tritt beim Verlassen der Heiztrommel zwischen eine hohle perforirte Walze *y* und einen gleichfalls perforirten Kühlkasten *x*. In letzteren wird nach Erforderniss mehr oder weniger kalte Luft geführt, welche die Waare durchströmt und damit den durch die Vorappretur erreichten Effect fixirt, während dieselbe gleichzeitig unter Druck gehalten, getrocknet und gekühlt wird.

Fig. 199.



Herstellung von Pressmustern auf Plüsch, Sammet u. dgl. nach V. Crépet (D. R. P. Nr. 85 637), — R. Schmidt (D. R. P. Nr. 86 370), — Voland & Cp. (D. R. P. Nr. 85 439), — P. Mehnert (D. R. P. Nr. 88 087 u. 89 035).

Herstellung von Linoleummosaik nach W. Mather (D. R. P. Nr. 87867), — Fr. Walton (D. R. P. Nr. 85573), — J. Ingleby (D. R. P. Nr. 84364) und Th. J. Palmer (D. R. P. Nr. 84341).

Vorrichtung zur Erzeugung einer dünnen Schicht von oxydirtem Leinöl auf Linoleum nach O. Poppe (D.R.P. Nr. 88930).

Zerstäuber für Farben von R. Wallwork und A. C. Wells (D. R. P. Nr. 88282 und 88929). — Bemustern von Stoffbahnen mittels des Zerstäubers nach G. R. Hildyard (D. R. P. Nr. 86676).

Maschine zum Aufdrucken von Stahlleisten auf Gewebe von J. Cadgène (D. R. P. Nr. 85342). — Maschine zum Bedrucken von Strumpfwaaren von C. Horn (D. R. P. Nr. 85438).

Kettengarn-Druckmaschine von W. Shaw (D. R. P. Nr. 86102 u. 89033).

Antriebsvorrichtung für Druckwalzen von F. Flinsch (D. R. P. Nr. 89548).

Spann- und Trockenmaschine mit Diagonalverschiebung für Gewebe von F. Chwalla (D. R. P. Nr. 88303).

Zur Herstellung melirter Gewebe wird nach H. Giesler (D. R. P. Nr. 89037) das rohe, angefärbte Gewebe auf der ganzen Oberfläche zunächst ein- oder auch zweiseitig gleichmässig bedruckt, dann das aufgedruckte Muster durch entsprechendes Waschen und Walken des Gewebes, also durch Verschieben und Drehen der Fasern desselben verwirrt und ihm hierdurch das Aussehen eines melirten Gewebes verliehen.

Erzeugung schwarzer Azofarben auf der Faser aus den Tetrazoverbindungen von p-Amidobenzolazo-α-naphtylamin und anderen Diamidoazoproducten mit einem Naphtalinrest. Nach Angabe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 84289) liefern die Tetrazoproducte gewisser Diamidoazoverbindungen, besonders solcher, welche den Naphtalinrest enthalten, z. B. p-Amidobenzolazo-α-naphtylamin, auf mit β-Naphtolnatrium getränktes Gewebe gedruckt, wenn man ihnen Kupfersalze zusetzt, intensiv reinschwarze Töne von vorzüglicher Wasch- und Lichtechtheit. Es werden z. B. 44 g β-Naphtol warm in 83 cc Natronlauge von 22° Bé. und 300 cc Wasser gelöst. Nach Zusatz von 100 g ricinusölsaurem Ammoniak wird die Masse unter Rühren von 95 g Traganthschleim (65 : 1000) eingetragen. Man fügt 20 g essigsaures Natron hinzu und bringt das ganze mittels Wasser auf 1 *l*. Mit dieser Lösung wird der Baumwollfarbstoff in geeigneter Weise getränkt und dann getrocknet. Behufs Darstellung der Tetrazolösung werden zunächst 41 g einer 18proc. Paste von p-Amidobenzolazo-α-naphtylamin mit 10 g Salzsäure von 22° Bé. und 11 g Wasser in Lösung gebracht; man fügt 21 g Eiswasser und 2 g Salzsäure von 22° Bé. hinzu

und lässt langsam 29 cc Nitritlösung (145 g im Liter) einfliessen. Die so erhaltene Tetrazolösung wird nach dem Versetzen mit 4,5 cc Kupferchloridlösung von 40° Bé. in 118 g Stärketraganthverdickung eingerührt und die erhaltene Druckpaste alsdann auf das, wie erwähnt, hergestellte Baumwollgewebe aufgedruckt. — Das Verfahren kann auch dahin abgeändert werden, dass man das mit β-Naphtol in der oben angegebenen Weise imprägnirte oder bedruckte Gewebe in Lösungen bringt, welche die Tetrazoverbindungen des p-Amidobenzolazo-α-naphtylamins bezw. anderer Diamidoazoproducte in Gegenwart von Kupfersalzen enthalten. Die so erzielten Färbungen lassen sich verschiedentlich nüanciren. So kann man zu der obigen Druckpaste auch andere für Naphtoldruck verwendbare Diazo- oder Tetrazoverbindungen zufügen und ist demgemäss im Stande, eine ganze Reihe der verschiedensten und werthvollsten Färbungen zu erzeugen; durch Zusatz der Tetrazoverbindung des Diamidodiphenoläthers erhält man sehr schöne blaustichig schwarze Töne. Ebenso werden wasch- und lichtechte schwarze Färbungen erzeugt, wenn man in obigem Beispiel an Stelle des p-Amidobenzolazo-α-naphtylamins das Diamidoazonaphtalin oder die Derivate dieser Diamidoazoproducte, wie Amidobenzolazoamidonaphtol, Amidobenzolazoamidonaphtoläther, Amidotoluolazo-α-naphtylamin, Amidotoluolazoamidonaphtol, Amidotoluolazoamidonaphtoläther, Amidonaphtalinazoamidonaphtol, Amidonaphtalinazoamidonaphtoläther u. s. w. verwendet.

Zum Drucken auf Wolle mit Hilfe von bromsauren Salzen tränken die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Comp. (D. R. P. Nr. 89 198) entweder die Wolle vor dem Drucken mit verdünnten Lösungen von Bromaten oder setzen der Druckpaste Bromate mit oder ohne Zusatz von Zersetzungsmitteln zu. Es wurde festgestellt, dass man die bei den bisher verwendeten Oxydationsmitteln auftretenden Uebelstände vermeiden kann, wenn man sich zur Oxydation der Wollfaser der bromsauren Salze bedient. Man kann hierbei entweder die Waare vor dem Bedrucken in der Weise präpariren, dass man sie zuerst in einem $1^1/_2$- bis 2procentigen Bade eines bromsauren Salzes (Kalium-, Natrium- oder Ammoniumbromat) unter Zufügung von Salzsäure oder mit nachfolgender Salzsäurepassage behandelt, oder man kann auch das Bromat der Druckfarbe mit oder ohne Zufügung von Zersetzungsmitteln, wie Vanadiumchlorür oder dergleichen, zusetzen. Auf diese Weise erhält man schöne klare Töne und einen rein weissen Grund. Die Wolle behält ausserdem Walkfähigkeit und weichen Griff. — Das Verfahren lässt sich auch bei sehr leicht zersetzlichen Farbkörpern mit dem gleichen Erfolge anwenden. So z. B. konnten die Sulfoncyanine, welche sich in der Färberei gut eingeführt hatten, in der Wolldruckerei besonders für Vigoureuxdruck, wo die Wollfaser, um ihre Spinnfähigkeit nicht zu verlieren, überhaupt nicht gechlort werden darf, bisher nicht gebraucht werden. Setzt man nun nach dem neuen Verfahren der Druckpaste Bromat zu oder präparirt vorher den Stoff mit Bromat, so erhält man mit den genannten Farbstoffen volle und klare blaue bis blauschwarze

Drucke in den specifischen Nüancen, während beim Drucken auf gechlorter Wolle, sowie bei Verwendung von Chlorat eine theilweise Zersetzung der Färbungen eintritt und daher matte braune bis violette Nüancen entstehen. Man kann die Drucke in der angegebenen Weise statt auf ungefärbter auch auf gefärbter Wolle ausführen, nur wird man dann vorziehen, das Bromat erst zur Druckfarbe zuzufügen. Man erhält so beispielsweise mittels Sulfoncyanin unter Zusatz von Bromat auf geküpter Waare ein klares intensives Dunkelblau auf hellblauem Grunde bezw. beim Vigoureuxdruck nach dem Verkrempeln des Kammzuges die in der Praxis beliebte Melange von Hell- und Dunkelblau. Es wird z. B. die Waare in ein Bad gebracht, welches wie folgt zusammengesetzt ist: In 1 *l* Wasser löst man 1 g bromsaures Kali auf und setzt dazu 10 g conc. Salzsäure. Man zieht etwa 1 Stunde gut um, wringt aus, wäscht und trocknet. Wenn man das Bromat der Druckfarbe zufügen will, löst man beispielsweise für Druckfarbe für Vigoureuxdruck 40 g Sulfoncyanin (oder Diamantschwarz) und 300 g British Gum in 550 g Wasser, kocht und fügt 10 g bromsaures Kali und nach dem Erkalten noch 100 g Essigsäure von 6° Bé. hinzu. Man druckt mit dieser Paste auf den Kammzug auf, dämpft etwa 1 Stunde ohne Druck, wäscht und trocknet.

Erzeugung von blauen gemischten Disazofarbstoffen auf der Faser aus Dianisidin, β-Naphtol, Dioxynaphtalinen, Naphtolcarbonsäuren, Naphtol- und Dioxynaphtalin-Sulfosäuren. Die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 86 937) erzeugen auf der Faser gemischte Tetrazofarbstoffe, in welchen der Dianisidinrest einerseits mit β-Naphtol und andererseits mit Substitutionsproducten desselben gekuppelt ist, welche saure Gruppen enthalten. Diese haben im Gegensatz zu der Combination mit β-Naphtol allein röthere kräftigere Nüancen und sind auch seifenechter und lichtechter als die Combinationen mit 2 Mol. Substitutionsproduct. Die Gewebe werden in bekannter Weise unter Zusatz von geeigneten Fettsäureverbindungen grundirt und dann mit diazotirtem Dianisidin mit oder ohne Zusatz von Kupfersalzen gefärbt oder bedruckt.

Herstellung walk-, alkali-, kalk- und lichtechter Farbstoffe auf der Wollfaser derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 87 003). Nach Pat. 77 552 (J. 1895, 979) wird Wolle durch Behandeln mit ungefärbten Naphtalin-Derivaten und nachträgliche Oxydation derselben echt braun gefärbt. Ebenso liefern auch die vom α-Naphtol sich ableitenden Azofarbstoffe bei Oxydation mit Chromsäure auf der Wollfaser werthvolle schön braune bis rothbraune Färbungen. Als besonders geeignet haben sich bisher die nachfolgend genannten α-Naphtolazofarbstoffe erwiesen:

α-Naphtolfarbstoff aus diazotirter α-Naphtylaminsulfosäure 1 . 2, 1 . 4, 1 . 5, 1 . 6, 1 . 7, 1 . 8;

α-Naphtolfarbstoff aus diazotirter α-Naphtylaminsulfosäure 1 . 2 . 5, 1 . 4 . 6, 1 . 4 . 7;

α-Naphtolfarbstoff aus diazotirter α-Naphtylaminsulfosäure 2.5, 2.6, 2.7, 2.8;

α-Naphtolfarbstoff aus diazotirter Amidonaphtolmonosulfosäure G 2.8.6, R 2.3.8;

α-Naphtolfarbstoff aus diazotirter Amidonaphtoldisulfosäure (D. R. P. Nr. 53023) 2.3.6.8, H 1.8.3.6;

α-Naphtolfarbstoff aus diazotirter Nitronaphtionsäure;

α-Naphtolfarbstoff aus diazotirter Nitro α-naphtylaminsulfosäure 1.5.

Für Dunkelbraun auf 100 k Merino bestellt man z. B. einen passenden Bottich mit 2 bis 3 cbm Wasser, fügt die Lösung von 4 k des Farbstoffes aus diazotirter Naphtionsäure und α-Naphtol, ferner 4 k Schwefelsäure und 10 k Glaubersalz zu, geht mit dem vorher gereinigten und genetzten Merino bei 50° ein und treibt zum Kochen, wodurch der Stoff orange gefärbt wird. Nach ³/₄stündigem Kochen fügt man 3 k Kaliumbichromat zu und lässt nochmals ³/₄ Stunden kochen, wobei die Farbe nach und nach in ein tiefes schönes Dunkelbraun übergeht. Die so erzielte Färbung ist echt gegen Alkalien jeder Art in der Walke und Wäsche, sowie auch gegen Säuren, während die Färbung vor dem Zusatze des Kaliumbichromats äusserst säure- und alkali-empfindlich war. Statt die Oxydation in demselben Bade vorzunehmen, kann man auch in einem zweiten Bade mit Kaliumbichromat mit oder ohne Säurezusatz die Farbe entwickeln.

Zum Färben von Wolle wird nach Angabe derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 86811) nach Pat. 70861 Wolle mit Sulfosäuren von Alizarinfarbstoffen angefärbt und nachträglich mit Metallsalzen behandelt, so dass sich die Farblacke bilden. Als technisch besonders werthvoll haben sich nun weiter die Sulfosäuren von höher hydroxylirten Oxyanthrachinon-Farbstoffen ergeben, wie deren Nitro- und Amido-Derivate. Besonders aufgeführt wurden u. A. Alizarindi- und -monosulfosäure, Alizarinpentacyaninsulfosäure, die Sulfosäuren von Alizarin-, Flavopurpurin-, Purpurin- und Anthrapurpurin-Bordeaux, die Sulfosäure des Alizarinhexacyanins und Hexaoxyanthrachinons, Anthrachrysondisulfosäure und Dinitroderivate derselben und die Sulfosäure des Anthracenblaus. Für Kaisergelb auf 100 k Tuch wird z. B. ein passender Bottich mit Haspel mit 2 k Natronsalz der Anthrachrysondisulfosäure, 10 k Glaubersalz und 4 k Schwefelsäure von 66° Bé. beschickt. Man geht mit der vorher gereinigten Waare bei 80° ein, treibt zum Kochen, kocht 1 Stunde, setzt 10 k Alaun zu und entwickelt die Farbe durch weiteres einstündiges Kochen. — Für Marineblau auf 20 k Kaschmir bestellt man das Bad mit 200 g des Farbstoffes, welcher durch Reduction aus der Dinitroanthrachrysondisulfosäure entsteht, 2 k Glaubersalz und 800 g Schwefelsäure von 66° Bé., geht mit dem gut genetzten Kaschmir bei Kochhitze ein, kocht 1 Stunde, setzt 1 k Fluorchrom zu und entwickelt das Blau (die Nüance vor dem Zusatz des Fluorchrom ist carminroth) durch 1¹/₂stündiges Kochen. — Für Schwarz auf 50 k Strickgarn bestellt man einen passenden Färbebottich mit 2 k des wasserlös-

lichen Farbstoffes, welcher nach dem erloschenen D. R. P. Nr. 6526 durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure von 40° SO_3 auf Dinitroanthrachinon entsteht, 5 k Glaubersalz und 2 k Schwefelsäure. Es wird bei 80° eingegangen, unter gutem Umziehen zum Kochen getrieben und 1 Stunde gekocht. Hierauf wird das Garn aufgeschlagen, 1,5 k Kaliumbichromat zugesetzt und der schwarze Chromlack durch einstündiges Kochen auf der Faser gebildet.

Färben von Baumwolle mit Dinitronaphtalin. Nach Angabe der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 85 328) lassen sich die Farbstoffe des Pat. 84 989 nicht in der üblichen Weise auf der Faser fixiren. Trotzdem können damit blaugraue bis tiefschwarze Färbungen von hervorragender Licht-, Säure- und Seifenechtheit auf Baumwolle, Leinen, Jute u. s. w. erzeugt werden, wenn man die genannten Farbstoffe bei Gegenwart von Natriumcarbonat, Potasche, Kali-, Natronhydrat, Wasserglas, Schwefelnatrium oder ähnlich wirkenden Stoffen mit oder ohne Mitwirkung von Traubenzucker (Milchzucker u. s. w.) auf der Faser fixirt. Der im Pat. 84 989 beschriebene, in Soda unlösliche Farbstoff B lässt sich z. B. wie folgt färben: 50 k Soda werden in 5 hl heissem Wasser gelöst, 1 k Farbstoff, zweckmässig in Teigform, mit 3 k Traubenzucker zugesetzt und 10 k Baumwolle in diesem Bad eine Stunde kochend ausgefärbt. Hierauf wird gewaschen und geseift. — Druckverfahren (für Tiefschwarz):

600 g	20proc. Farbe,
120 „	Wasser,
100 „	Verdickung (Leiogomme u. dgl.),
100 „	calcinirte Soda,
80 „	Traubenzucker,
1000 g	Druckfarbe

werden gut gemischt zum Drucken verwendet, der gedruckte Stoff getrocknet und $^1/_4$ Stunde ohne Druck gedämpft; dann gewaschen und geseift. — In ähnlicher Weise lässt sich der sodalösliche Farbstoff C des Pat. 84 989 auf der Faser fixiren. Sehr schönes tiefes Schwarz lässt sich vortheilhaft dadurch erzeugen, dass man die Druckfarben zum Klotzen der Baumwolle verwendet und letztere dann trocknet, dämpft, wäscht und seift. — Bei der Anwendung von Farbstoff C (carbonatlöslich) können auch ohne Zusatz von Traubenzucker ziemlich gute Färbungen erzielt werden, während für B dieser Zusatz zur Erzeugung brauchbarer Töne unbedingt nöthig ist.

Zur Erzeugung von Echt-Türkischroth und Echt-Türkischrosa auf pflanzlichen Gespinnsten in aufgewickeltem Zustande wird nach Hölken & Cp. (D. R. P. Nr. 86 142) mit einer alkalischen Lösung von Alizarin gemäss Pat. 54 057 gefärbt, und zwar in der Weise, dass man das geölte Material vor dem Färben beizt, das Färben in einer kalten Lösung von Alizarin in einem Alkalicarbonat vornimmt, deren Concentration den Beizgrad übersteigt und welche so grosse Mengen überschüssiges Alkalicarbonat enthält, dass die Bildung des Farblackes

dadurch nach Belieben verzögert werden kann, und dass das überschüssige, durch die Beize nicht als Farblack zu bindende Alizarin durch mechanische Extraction und das alkalische Lösungsmittel durch Absäuern entfernt wird. Die Garnwickel werden mittels Durchsaugens oder -drückens mit einer 10procentigen Türkischrothöllösung getränkt, von der überschüssigen Flüssigkeit befreit und getrocknet oder auch in nassem Zustande mit Thonerdebeize behandelt. Die Thonerdebeize wird z. B. wie folgt zusammengesetzt:

12,5 k schwefelsaure Thonerde,
1,5 „ calcinirte Soda,
2,5 *l* Essigsäure 2° Bé.,
6 „ essigsaurer Kalk 15° Bé.,
100 „ Wasser.

Nach der Behandlung mit dieser Thonerdebeize werden die Garnwickel entweder nass oder trocken der Einwirkung einer Lösung von borsaurem Natron ausgesetzt, um die Beize zu fixiren. Hierauf wird das Alizarinfärbebad in der Kälte, und zwar in einer die angewendeten Beizgrade zweckentsprechend übersteigenden Concentration, nämlich in einer Stärke von 40 g Alizarin und 20 g Soda auf 1 *l* Wasser angewendet und während des Färbeprocesses durch „Auffüttern" auf dieser Concentration erhalten. Nach dem Färben werden die Garnwickel von dem überschüssigen, nicht gebundenen Alizarin mechanisch ziemlich befreit, worauf man das alkalische Lösungsmittel durch Absäuern entfernt, eine in der Türkischrothfärberei und Beizenfärberei im Allgemeinen bis jetzt nicht bekannte Methode. Dann wird geölt und 1 bis $2^1/_2$ Stunden unter Druck gedämpft. Es folgt eine Avivage unter Druck.

Zur Erzeugung echter Färbungen auf der Faser durch Oxydation organischer Farbstoffe mit primären Amidogruppen während des Färbens oder Aufdruckens werden nach F. Reisz (D. R. P. Nr. 88475) die Farbstoffe, z. B. Paraphenylenblau, Indophenin, nicht in unverändertem Zustande auf die Faser gebracht, wobei unechte Färbungen entstehen würden, sondern zugleich durch Oxydation der Amidogruppen in widerstandsfähige Farbstoffe umgewandelt, welche bedeutend werthvoller sind. Die gebildeten neuen Farbstoffe sind dem Anilinschwarz verwandt; man färbt so mit Paraphenylenblau grau- bis schwarzblau, mit Paraphenylenviolett blau- bis schwarzviolett, mit Indophenin grau bis tiefschwarz, Phosphin chamois bis rothbraun, Phenylenbraun catechubraun bis schwarzbraun, Paraamidobenzolazo-α-naphtylamin rothbraun. Die Oxydation erfolgt durch die beim Anilinschwarz üblichen Mittel. Die Färbungen eignen sich besonders als Untergrund für Indigoblau. Von färbenden Verbindungen, welche sich zu diesen Oxydationsfärbungen eignen, werden u. A. aufgezählt: Amidoazokörper, z. B. Chrysoïdin und Phenylenbraun; Amidooxyazokörper; Amidoazooxykörper; Imidazolamine; Thiazoamine; Amidokörper der Diphenylmethanreihe, z. B. Pyroninorange; Amidokörper der Triphenylmethanreihe, z. B. Fuchsin; Induline, z. B. Paraphenylenblau, Indophenine, Indaminblau; amidirte

Thiazine und Thiazone, z. B. Lauth'sches Violett, Thionolin; amidirte Oxazine, z. B. Nilblau; Eurhodine, z. B. Neutralroth; Amidokörper der Acridinreihe, z. B. Acridingelb, Phosphine. Als Oxydationsmittel werden u. A. angegeben: unlösliche Chromate oder Metallsuperoxyde, z. B. Mangansuperoxyde, Chlorate der Alkalien unter Zusatz von Salmiak oder Metallsalzen mit mehreren Oxydationsstufen, z. B. Kupfer, Vanadin.

Echtfärben indigogeblauter Wolle. Nach W. Stephan (D. R. P. Nr. 84 974) lassen sich echte Färbungen in hellen Tönen auf Wolle bis jetzt nur durch Vorbläuen der Wolle in der Indigoküpe und darauf folgendes Uebersetzen mit Beizen (meist Chrombeizen für Alizarinfarbstoffe) erzielen. Dieses nachträgliche Beizen der indigblauen Wolle hat verschiedene Nachtheile, welche nach dem vorliegenden Verfahren vermieden werden sollen. Darnach wird die Wolle vor dem Anblauen in der Küpe mit chromsauren Salzen, wie Chromkali, angesotten. Man bringt sie dann in ein lauwarmes Reductionsbad (angesäuerte Lösungen von schwefligsauren Salzen), bis die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt ist, so dass die Wolle schon vor der Küpe gebeizt ist. Bringt man nun das Material in die Küpe und blaut bis zur gewünschten Tiefe an, so erleidet man beim nachfolgenden Ausfärben keinerlei Indigoverluste, und da die Wolle gleichmässig vorgebeizt ist, so werden auf diese Weise hervorragend gleichmässige, egale Färbungen erzielt.

Beispiele: I. Für reine Wolle. Farbe: Steingrau. Vorschrift für 50 k. Die gut gereinigte Wolle wird in einem kochenden Bade mit 2 Proc. Chromkali $^3/_4$ Stunden gebeizt, hierauf, ohne zu spülen, in einem zweiten Bade, welchem auf 10 hl Wasser 2 bis 3 *l* Natriumbisulfitlösung zugesetzt sind, 20 bis 30 Minuten bei einer Temperatur von 62° hantirt. Beide Bäder können fortbenutzt werden. Hierauf wird die Wolle gespült und auf der Hyposulfit- oder Gährungs-Küpe nach der gewünschten Tiefe angeblaut. Ausgefärbt wird mit: $1^1/_4$ k Alizarin-Braun in Teig, 120 g Alizarin-Orange in Teig, 30 g Alizarin-Gelb GGW, Pulver. Die Essigsäure kann dem Ausfärbebade gleich zugesetzt werden. $^3/_4$ Stunden bis zum Kochen treiben, $1^1/_2$ Stunde kochen; fertig.

II. Für Kammgarn. Farbe: Modegrau. Für 50 k. Die Beizoperation ist dieselbe wie oben. Ausgefärbt wird mit: 300 g Alizarin-Braun in Teig, 30 g Alizarin-Orange in Teig, 15 g Alizarin-Gelb GGW, Pulver. Die Essigsäure wird dem Ausfärbebade erst, nachdem man bis zum Kochen getrieben und etwa 20 Minuten gekocht hat, zugesetzt. $1^1/_4$ Stunde kochen; fertig.

III. Für Paletotstoff. Farbe: Rehbraun. Für 50 k. Beizoperation wie oben. Ausgefärbt wird mit: 2 k Alizarin-Braun in Teig, $^1/_2$ k Alizarin-Orange in Teig, 25 g Alizarin-Gelb GGW, Pulver. Behandlung beim Ausfärben wie bei Kammgarn.

Herstellung mehrfarbiger Druckmuster mit Hilfe von Safranin-Azofarbstoffen. Färbt man Gewebe mit den blauen Azofarbstoffen, welche durch Combination von Diazosafraninen mit Naphtolen, Amidonaphtolen oder Dioxynaphtalinen erhalten werden, für sich oder unter Beizung mit Tannin, und druckt dann mit einer reducirenden Aetze, z. B. essigsaurem Zinn, und dämpft, so erhält man nach R. Michel (D. R. P. Nr. 88 547) ein rothes Muster auf blauem Grunde, indem der blaue Safraninazofarbstoff wieder zu Safranin und einem farb-

losen Amidoderivate der anderen Componente reducirt wird. Durch Zusatz von nicht reducirbaren Farbstoffen, z. B. Thioflavin oder Eosin, zur Aetze kann man die Farbe der geätzten Stellen beliebig nüanciren.

Sonstige Verfahren. Milchsäure als Beize für Wolle. Nach E. Hoffmann (Färbz. 7, 65 u. 217) ist Milchsäure für die meisten Alizarinfarben als Hilfsbeize beim Chromsud vortheilhafter als Weinstein und besonders als Oxalsäure. In erster Linie geben Alizarinroth, Alizarinblau, Anthracenblau, Anthracenbraun auf Sud mit Chromkali und Milchsäure dunklere Färbungen als auf Sud mit Chromkali und Weinstein; gegenüber Chromkali und Oxalsäure ist der Unterschied noch auffallender, z. B. wurde bei Alizarinblau SRW und WX mit 14 Proc. Farbstoff auf Milchsäuresud dieselbe Tiefe erzielt wie mit 15 Proc. auf Weinsteinsud und 16,5 Proc. auf Oxalsäuresud. Bei einer Mischfärbung aus Anthracenbraun und Anthracengelb war der Unterschied in der Tiefe der Farbe zwischen Milchsäuresud einerseits und Weinstein- bezw. Oxalsäuresud andererseits noch viel auffallender. Er trat weniger stark bei helleren Färbungen aus Alizarinroth und Anthracengelb hervor. Vermuthlich fixirt Milchsäure mehr Chrom auf der Faser als Weinstein, ganz besonders aber als Oxalsäure, denn es erscheint nach dem Sud mit Milchsäure die Wolle am dunkelsten chromirt, die Sudflotte am klarsten, während bei Oxalsäure das Gegentheil der Fall ist. Auch Weinstein steht in dieser Hinsicht hinter Milchsäure zurück, wenn auch in geringerem Maasse als Oxalsäure. — Die ausgekochte Flotte von Milchsäure-Chromsud ist hellgelb und klar, von Weinstein dunkler und grüngelb, von Oxalsäure noch dunkler und orange gefärbt. Die von Oxalsäure enthält unstreitig den höchsten, die von Milchsäure den geringsten Procentsatz rückständigen Chroms. Umgekehrt erscheint das mit Milchsäure gebeizte Material am dunkelsten, mit Weinstein heller, mit Oxalsäure am hellsten chromirt. Ungefähr in demselben Verhältniss fallen die Färbungen auf den verschiedenen Beizen aus. Trotz klaren Ausziehens der Farbbäder in allen drei Fällen sind Färbungen auf Milchsäure wesentlich dunkler als auf Weinstein und Oxalsäure. In Nüance sind die Färbungen auf Milchsäure und Weinstein ziemlich gleich, sie sind satt und lebhaft, die Färbungen auf Weinstein fallen heller aus; dagegen gibt Oxalsäure in Nüance abweichende und zugleich mattere Töne, was sich besonders bei Alizarinblau sehr deutlich bemerkbar macht. Die dunklere Färbung des mit Chrom-Milchsäure gesottenen Materials lässt sich aus der grösseren Menge auf der Faser fixirten Chroms erklären. Der Unterschied tritt noch stärker hervor, wenn man mit Milchsäure, mit Weinstein und mit Oxalsäure gebeiztes Material im gemeinsamen Bad färbt. Der Farbstoff fällt leichter und schneller, und zwar schon bei niedrigerer Temperatur an das mit Milchsäure gebeizte Material.

Milchsäure als Ersatz für Weinstein und Oxalsäure empfiehlt C. Dreher (Färbz. 1896, 233). Unter Anwendung von nachstehenden Mengenverhältnissen und langsamen Antreiben zum Kochen

wurden anstandslos sehr gute Sude erhalten; Sude mit 2,5 k Milchsäure (30proc.), 2,75 k Chromkali und 0,5 k Schwefelsäure gaben eine ebenso gut und stark gebeizte Wolle als 2,5 k Weinstein, 3 k Chromkali und 0,35 k Schwefelsäure. — Die auf mit Milchsäure gebeizter Wolle erhaltenen Färbungen waren bei vorzüglicher Echtheit in jeder Beziehung jeweils sehr feurig und kräftig und das Material zeigte einen sehr schönen weichen Griff und schönen Glanz. In diesen Eigenschaften sind die Färbungen denjenigen auf Weinstein gebeizter Wolle erhaltenen weit überlegen. Druckversuche mit reiner Milchsäure haben ergeben, dass sie sich besonders zum Wolldruck recht gut eignet. Zur Fixirung von sauren Farbstoffen (Sulfosäuren) erwies sie sich aber allein angewendet zu schwach. In Verbindung mit Schwefelsäure oder Weinsäure wurden aber besonders mit Brillantschwarz oder Naphtolschwarz Drucke erzielt, die sich durch ihre Gleichmässigkeit, Intensität der Farbe gegen mit Schwefelsäure oder Weinsäure allein erhaltene Drucke sehr vortheilhaft auszeichneten. Die Druckmasse netzt sehr leicht an und kann in derselben durch Milchsäure Weinsäure erspart werden. Zu beachten ist nur, dass nicht zuviel Milchsäure angewendet wird, da sonst leicht besonders bei kleineren und feinen Mustern beim Dämpfen Auslaufen entsteht. In der Druckerei sowie in der Appretur wird ferner Milchsäure in vielen Fällen mit Erfolg statt Glycerin angewendet werden können, besonders da, wo die schwachsaure Eigenschaft der Milchsäure nicht schaden, sondern z. B. durch Avivage der Farbe nur noch besonders nützen kann.

Titansäure als Beizmittel für Wolle. J. Barnes (J. Chemical 15, 420) hat gefunden, dass besser als die Lösungen der Titansäure sich solche des Tartrats zum Beizen der Wolle eignen. Zirkonoxyd hat als Beize die gleiche Wirkung wie Titanoxyd, während Cerdioxyd sich nicht als Beize verwenden lässt.

Animalisiren der Baumwolle. Nach J. Knecht (J. Dyers 1896, 90) sind die bisherigen Verfahren unvollkommen, besonders das Vignon'sche mit Ammoniak und Zinkchlorid. Nun nimmt Lanuginsäure nach dem Behandeln mit Formaldehyd substantive Farbstoffe leicht auf. Es wurde daher Baumwolle mit einer Lanuginsäurelösung und mit Formaldehyd getränkt, getrocknet, gedämpft und ihr dadurch die Eigenschaft ertheilt, gleich der Schafwolle sich in sauren Farbstoffen, in Säurefuchsin, Säureviolett, Naphtolgelb u. s. w. anzufärben. — Man löst 250 g Wolle kochend im gleichen Gewicht Baryumhydrat auf, fällt aus der kochenden Lösung das Baryum mit Kohlensäure aus, stellt die Flüssigkeit auf 1 *l* und vermischt sie mit 10 Proc. käuflichem Formaldehyd (40proc. Lösung). Mit dieser Mischung wird die Baumwolle geklotzt, getrocknet und, was unerlässlich ist, $^1/_2$ Stunde lang bei 1 Atm. Druck gedämpft, schliesslich gut in Wasser gewaschen. Sie kann dann in basischen oder sauren Farbstoffen gefärbt werden, doch sind die Färbungen auf der so animalisirten Baumwolle nicht so echt wie auf Schafwolle. (Vgl. Färbz. 1896, 356.)

Zur Theorie des Färbeprocesses macht R. Zsigmondy (Ann. Phys. 57, 643) Bemerkungen. Nach Witt ist die Farbstoffnatur einer organischen Verbindung bedingt durch die Anwesenheit einer Gruppe bestimmter Atomverkettung, der chromophoren Gruppe (z. B. der Azogruppe —N=N—, der Nitrogruppe —NO_2, der Ketongruppe =CO u. s. w.), die durch ihren Eintritt in einen Kohlenwasserstoff diesen zum Chromogen, zu einem gefärbten Körper macht, der aber in der Regel noch kein eigentlicher Farbstoff ist. Zum Farbstoff (einem Körper, der auf der Faser anfärbt, d. h. mit dieser eine beständige Verbindung eingeht), wird das Chromogen erst durch die weitere Anwesenheit von salzbildenden Gruppen, die dem Farbstoff entweder sauren oder basischen Charakter verleihen. Dahin gehören die Carboxylgruppe COOH, die Sulfogruppe SO_3H, die Amido- und Hydroxylgruppe NH_2 nnd OH. Merkwürdigerweise sind nun die beiden letzteren (von O. N. Witt auxochrome Gruppen genannt) in ganz bedeutendem Maasse befähigt, durch ihren Eintritt in das Chromogen dessen Färbung zu erhöhen. Diese Gruppen sind es aber, welche in farblose Kohlenwasserstoffe eingeführt, diesen die Fähigkeit ganz beträchtlich erhöhter Absorption dunkler Wärmestrahlen ertheilen. Vergleicht man diese beiden Wirkungen: bei schwach gefärbten Körpern: erhöhte Absorption der Lichtstrahlen; bei schwach wärmeabsorbirenden Körpern: erhöhte Absorption der Wärmestrahlen, so könnte man zur Vermuthung kommen, dass die Hydroxyl- und Amidogruppe die Fähigkeit besitzen, die Eigenabsorption der Körper, in welche sie eintreten, zu verstärken. (Vgl. J. 1895, 989; Z. angew. 1896, 212.)

Zur Theorie der Seidenfärbung. Wird nach J. Walker und J. R. Appleyard (J. Soc. 1896, 1334) Seide mit Pikrinsäure in wässeriger Lösung gefärbt, so stellt sich in der Vertheilung des Farbstoffes ein Gleichgewichtszustand her, welcher unabhängig ist von der ursprünglichen Vertheilung der Stoffe. Löst man Pikrinsäure in anderen Lösungsmitteln als in Wasser, so scheint ihr Farbvermögen gegen Seide in Zusammenhang zu stehen mit der dissociirenden Kraft des Lösungsmittels. So nimmt Seide aus einer Lösung von Pikrinsäure in Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff keinen Farbstoff an, etwas mehr thut sie dies aus Lösungen in Aether oder Aceton, reichlich aus alkoholischer Lösung. Das Verhältniss derjenigen Concentrationen der Pikrinsäure in wässeriger und alkoholischer Lösung, bei denen Seide dieselbe Stärke der Färbung erhält, ist etwa dasjenige, in welchem die Löslichkeit der Pikrinsäure in Wasser zu der in Alkohol steht. Vergleicht man verschiedene Säuren in Bezug auf ihre Absorbirbarkeit durch Seide, so unterscheiden sich die stark absorbirbaren aromatischen von den schwach absorbirbaren nicht aromatischen Säuren, und in jeder Reihe zeigt sich ungefähre Parallelität zwischen der Absorbirbarkeit und der Stärke der Säuren. Benzoësaures Calcium, nicht aber benzoësaures Natrium vermindert die Absorptionsfähigkeit der Benzoësäure durch Seide. Wäre der Färbevorgang eine rein chemische Anlagerung des Farbstoffes an die Faser, so müsste nach

dem Massenwirkungsgesetz für eine gegebene Temperatur die dem Gleichgewicht entsprechende Concentration der Lösung unabhängig sein von der Menge des festen, zu färbenden Stoffes. Dies trifft zu bei der Einwirkung der Pikrinsäure in wässeriger Lösung auf Diphenylamin; es zeigt sich aber nicht bei den gewöhnlichen Färbevorgängen, bei denen also noch andere als rein chemische Anlagerungen eine Rolle spielen werden.

Belichtungsversuche mit blauen und grünen Farbstoffen auf Wolle und Seide. Hummel (Chem. N. 1896, 205) berichtet über die von einer Commission ausgeführten Versuche:

A. Blaue Farbstoffe (Wolle).

I. Schnell verschiessende Farbstoffe:
- a. Triphenylmethanfarbstoffe: Victoriablau R, B, 4R, Neu-Victoriablau, Nachtblau.
- b. Safranine: Neutralblau.
- c. Oxazine: Gallanil-Indigo PS, Fluoresc.-Blau, Capriblau GON, Cresylblau BBS, Nilblau, Neu-Methylenblau GG.
- d. Thiazine: Thioninblau GO, Methylenblau B, Gentianin, Neu-Methylenblau N, Toluidinblau.
- e. Azofarbstoffe: Diaminreinblau, Chicagoblau 6B, Brill. Benzoblau 6B, Diaminblau 6G.

II. Ziemlich schnell bleichende Farbstoffe:
- a. Triphenylmethanfarbstoffe: Türkisblau G, BB, Firnblau, Cyanol.
- b. Thiazine: Thiocarmin.
- c. Oxazine: Muscarin F, Metaminblau B, Neuechtblau H und F, Azinblau.
- d. Safranine: Basler Blau B, Diphenblau R, Indazin M, Metaphenylenblau, Indigocarmin.
- e. Azofarbstoffe: Benzocyanin 3B, Indoinblau BB, Metazurin, Benzoblau 3B, Benzorothblau G, Columbiablau G, Chicagoblau R, Naphtazurin, Diaminblau 2B, 3B, Benzocyanin R, Indazurin, Directblau B, Helgolandblau 3B, Benzoazurin G, Benzorothblau R, Columbiablau R, Benzoazurin 3G, Brill. Metazurin OOO, Diaminblau BX, B, Helgolandblau R, Oxaminblau 3R, Diaminblau 3R, Azoblau, Azomarineblau, Directblauschwarz B, Azosäureblau B.
- f. Natürliche Farbstoffe: Blauholz auf Alaunbeize.

III. Mässig echte Farbstoffe:
- a. Triphenylmethanfarbstoffe: Chromblau, Patentblau A, -superfein, Alkaliblau, -6B, Höchster Neublau, Methylblau MBJ, Wasserblau 6B extra, Bayrischblau DBF, DSF, Alkaliblau B, R, Wasserblau rein.
- b. Oxazine: Gallocyanin DH, Gallanilblau R.
- c. Induline: Walkblau, Naphtylblau, Naphtazinblau, Indulin NN, Indigen F, Indulin 3B, Echtblau B, Toluylenblau B, Indaminblau M, Paraphenylenblau R, Indophenin extra, -B.
- d. Azofarbstoffe: Blauschwarz B, Indigoblau Pulv., Brill. Sulf.-Azurin R, Sulfoncyanin, Sulfonazurin, Sulfoncyanin 3R, Brill. Azurin 5G, Naphtylblau BB, Benzoindigoblau, Diaminblauschwarz E, Blau JCR, Congoechtblau R.
- e. Natürliche Farbstoffe: Blauholz auf Chrombeize.

IV. Echte Farben:
- a. Triphenylmethanfarbstoffe: Gallein, Gentianablau 6B.
- b. Oxazine: Gallaminblau.

c. Azofarbstoffe: Naphtolblauschwarz.
d. Induline: Echtblau 6B.

V. Sehr echte Farben:
a. Oxazine: Coelestinblau B.
b. Thiazine: Brill. Alizarinblau R und G.
c. Oxyketonfarbstoffe: Alizarinblau BX, S, Anthracenblau WR. Alizarincyanin R, G, Anthracenblau WG, Alizarin-Indigoblau SW, Alizarin-Cyaninschwarz G.
d. Natürliche Farbstoffe: Indigo geküpt.

B. Grüne Farbstoffe:

I. Schnell verschiessende Farbstoffe: Caprigrün G, Solidgrün 3B, Jodgrün, Methylengrün, Aldehydgrün, Lo-kav (chinesischer Farbstoff).

II. Ziemlich schnell bleichende Farbstoffe:
a. Triphenylmethanfarbstoffe: Lichtgrün SF gelbl. und bläul., Helvetiagrün, Guineagrün, -BV, -G, Echtgrün extra, Methylengrün, Chinagrün kryst., Kaisergrün kryst., Solidgrün GG, Solidgrün YYO, Aethylgrün, Chromgrün.
b. Safranine: Azingrün TO.
c. Azofarbstoffe: Columbiagrün.

III. Mässig echte Farbstoffe:
a. Triphenylmethanfarbstoffe: Alkaligrün, Wollgrün S, Walkgrün.
b. Azofarbstoffe: Diamingrün B, Azogrün.

IV. Echte Farbstoffe:
Benzooliv, Diamantgrün.

V. Sehr echte Farbstoffe:
a. Triphenylmethanfarbstoffe: Coeruleïn.
b. Oxyketonfarbstoffe: Alizaringrün SW.
c. Chinonoxyme: Dunkelgrün (auf Eisen), Gambin (auf Eisen), Naphtolgrün B (Eisen), Dioxym (Eisen), Gambin R (Eisen).

Lichtechtheit einiger neuer Farbstoffe untersuchte Lehne (Färbz. 1896, 188).

Verkochen von Woll- und Baumwollfarbstoffen bespricht M. Kitschelt (Färbz. 1896, 181 u. 219). Einige Farbstoffe, z. B. Sulfon-Cyanin werden durch Kochen mit gewissen Wollen verändert, wenn das Bad schwach alkalisch ist. Dieses Verhalten zeigt ausschliesslich Disazofarbstoffe von der Formel $X - N = N - Y - N = N - Z$, wobei es unwesentlich ist, ob Z ein Naphtylamin oder Naphtol, bez. dessen Sulfosäure ist. Es wurden daher eine grosse Anzahl gewöhnlicher Azo- und Disazofarbstoffe geprüft, wie sie sich gegenüber einem heissen, ganz schwach sodahaltigem Bade (2 cc Sodalösung 1:100 auf 1 *l* Flotte) verhielten. Dabei zeigte sich, dass die Disazofarbstoffe zu den empfindlichsten zählten, und dass unter der grossen Reihe dieser Farben kein einziger dagegen unempfindlich war, während Azofarbstoffe fast ausnahmslos unverändert blieben. Naphtylaminschwarz, Naphtolschwarz, Jetschwarz, Victoriaschwarz u. A. zeigten ganz ähnliche Eigenschaften, wenn die Unannehmlichkeiten hier nicht so oft auftraten, so liegt dies daran, dass sie für lose Wolle, für welche die Gefahr des Alkaligehaltes am grössten ist, wenig oder gar nicht gebraucht werden. Bei Diamant-

schwarz, das sehr häufig zum Färben loser Wolle benutzt wird, ist der Fall öfter beobachtet worden, das Schwarz erscheint dann mehr oder weniger roth (fuchsig); die Gründe waren stets dieselben, und Sauerhalten der Flotte von Anfang an hilft auch hier mit absoluter Sicherheit. Ganz ähnliche Erscheinungen wie in alkalischem Bade zeigt auch die Wolle, wenn sie längere Zeit bei schwachem oder kurze Zeit bei hohem Drucke erhitzt wird. So kann es vorkommen, dass eine Färbung loser Wolle vollkommen gelungen sein kann, dass sich aber, wenn das Material aus der kochenden Flotte, besonders wenn dieselbe nur ganz schwach sauer war, herausgeworfen wird und ohne Spülung z. B. über Nacht heiss auf einem Haufen liegen bleibt, im Innern des Haufens „verkochte“ Stellen vorfinden. Seltener treten diese Erscheinungen bei Baumwollfärbungen auf. Es wurden die im Handel befindlichen Baumwollfarbstoffe von der Constitution P — N = N — X — N = N — Y (wobei P ein Monamin wie Primulin, X den Naphtalinkern, bezw. eine Sulfogruppe enthaltend, und Y ein Amin oder Naphtol u. s. w. bedeutet), sowie die Farbstoffe von der Constitution $D\begin{matrix}\diagup N = N - X - N = N - Y \\ \diagdown N = N - Z \end{matrix}$ näher untersucht. (D = Dibenzyl, Ditolyl u. s. w., also Abkömmlinge von Benzidin, Aethoxybenzidin, Tolidin, Dianisidin, X = Naphtalinrest, Y und Z = Amin oder Naphtol u. s. w., bei einzelnen Farbstoffen identisch.) Die Lösung des Farbstoffes wurde mit 4 bis 5 cc einer 1proc. Schwefelnatriumlösung versetzt und Baumwolle darin ausgefärbt. Dabei zeigte sich, dass ein Theil dieser Farbstoffe, wie Benzoechtgrau, Diamingrün, Diaminogen, schon unterhalb 60° zerstört werden. Ein anderer Theil, wie Benzoindigo- und Benzomarineblau, Columbiagrün u. A. brauchten, um vollständig zu verkochen, etwas grössere Mengen von Schwefelnatrium im Liter Wasser bez. höhere Temperatur. Immerhin war es sicher, dass diese Dis- bez. Trisazofarbstoffe dieselbe Veränderung durch verhältnissmässig geringe Mengen dieses Reductionsmittels erlitten, wie die entsprechenden Wollfarbstoffe und ebenso leicht zerstört wurden. Da nun aber die Baumwolle (Cellulose) als chemisch indifferent in alkalischem oder neutralem Bade keine reducirenden Substanzen liefern konnte, musste man annehmen, dass diese auf anderem Wege in die Färbeflotte gelangten. Es war nun das nächstliegende, eine Untersuchung des Wassers derjenigen Färbereien vorzunehmen, in denen diese Fälle sich ereignet hatten. Dabei zeigte sich dann, dass dasselbe stets faulende organische Substanzen, ja sogar reichliche Mengen Schwefelwasserstoff bez. Schwefelalkalien enthielt. Dieselben rührten theils von der Nähe von Schwefelquellen, theils auch aus nahen Abortgruben oder, bei Flusswasser, aus industriellen Anlagen her, die ihre Abwässer in den Fluss leiteten.

Indigroth und Indigrothsulfosäure. Nach J. Fasal (M. Wien. 1896, 307) wurden 5 g Indophor (Bad. Anilin- und Sodafabr.) bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung mit 1 *l* Wasser gekocht, die Lösung heiss von einem dunklen indigblauhaltigen Rückstand abfiltrirt, mit einer heissen Lösung von 4 g Isatin in 1 *l* Wasser ver-

mischt und mit etwas Sodalösung versetzt. Die Farbstoffbildung erfolgt augenblicklich und das Indigroth scheidet sich in feinen rothen Nädelchen in reinem Zustand ab. In dieser krystallisirten Form wird derselbe von Reductionsmitteln nur schwierig angegriffen, am leichtesten von Zinkstaub und Alkali, welche im Verhältniss der sogen. Zinkstaubküpe angewandt wird. Man erhält hiermit eine klare gelbliche Lösung, die sich an der Oberfläche mit einer schön rothen, metallisch glänzenden Blume überzieht und zum Färben in derselben Weise benutzt werden kann, wie eine Indigküpe. Man erhält unmittelbar nach Fertigstellung der Küpe roth violette Färbungen von grosser Waschechtheit, welche ihre Färbung offenbar ausschliesslich regenerirtem Indigroth verdanken. — Beim Stehen zeigte diese Indigrothküpe, dass sich neben Indigroth aus der Lösung auch Indigblau bildet, dessen Menge bei längerem Stehen immer mehr zunimmt. Die Küpenfärbungen auf Baumwolle fallen immer blaustichiger aus und nach mehrtägigem Stehen verschwindet das Indigroth fast vollständig und man erhält blaue Färbungen, aus denen sich beim Kochen mit Alkohol nur sehr wenig Indigroth abziehen lässt. Dabei sind die Eigenschaften der Küpe zwar der einer normalen Indigblauküpe sehr ähnlich, aber doch nicht ganz gleich. Die Flüssigkeit besitzt die bekannte bernsteingelbe Farbe und den süsslichen Geruch der Indigküpe, oxydirt sich aber anscheinend nicht so schnell an der Luft wie Indigweiss. Ueberdies bemerkt man eine deutliche grünliche Fluorescenz und es ist anzunehmen, dass sie nicht Indigweiss, sondern wesentlich Indoxyl enthält, welches auf der Faser an der Luft in Indigblau übergeführt wird. — Die Bedingungen, unter denen Indigblau in der Küpe in Indigweiss übergeht, sind die nämlichen, durch welche Indigroth in Indoxyl (bez. theilweise in Indigblau) übergeführt wird. Das im natürlichen Indigo enthaltene Indigroth kommt daher bei der Küpenfärberei vermuthlich als solches gar nicht zur Wirkung, da es schon bei mehrtägigem Stehen der Küpe zersetzt wird. Es kann daher auch die Nüance oder Stärke einer Küpenfärbung kaum beeinflussen und der Werth einer quantitativen Bestimmung im natürlichen Indigo dürfte für die meisten Fälle werthlos sein. Eine ähnliche Veränderung erleidet übrigens auch Indigrothsulfosäure bei der Einwirkung von Reductionsmitteln; die entfärbte Lösung färbt sich bei längerem Stehen nicht mehr roth, sondern blau und liefert offenbar Indigcarmin.

Zinnoxydulsalzküpe. Nach C. Dreher (Färbz. 1896, 146 u. 222) wird die erforderliche Indigopaste bereitet, indem etwa 500 g zerstossener Indigo in üblicher Weise in etwa der 4fachen Menge heissen Wassers eingeweicht und dann zusammen auf das feinste gemahlen werden. Von dieser Paste kommen für die nachstehende Küpe 750 g in Anwendung. Hiernach bereite man sich die folgenden Lösungen:

1. 250 g zerstossener Traubenzucker in 2 *l* kochendem Wasser;
2. 500 „ Aetznatron (kaustische Soda) in 5 *l* warmem Wasser;
3. 500 „ Zinnchlorür krystallisirt (Zinnsalz) und möglichst frische Waare in 1,5 *l* Wasser.

Man rühre nun langsam Lösung 3 in Lösung 2 ein, so dass klare Lösung des weissen flockigen Zinnoxydul-Niederschlages erfolgt. Es ist hierbei darauf zu achten, dass die beiden Lösungen nicht zu heiss zusammen gegeben werden, da sie sich sonst theilweise unter Ausscheidung von schwarzem Zinnschwamm zersetzen. — Zur Bereitung der Küpe bringe man nun 750 g Indigopaste und damit gut gemengt die Lösung 1 in einen etwa 10 bis 15 *l* fassenden kleinen Kupferkessel, stelle diesen in ein grösseres Gefäss mit heissem Wasser, so dass langsame Anwärmung bis auf etwa 60° erfolgt und die Mischung auch auf dieser Temperatur einige Zeit leicht erhalten werden kann, und setze nun langsam unter gutem, aber nicht zu heftigem Rühren die alkalische Zinnsalzlösung, also die Mischung von Lösungen 2 und 3, zu und lasse noch einige Minuten bei gleichmässiger Erwärmung stehen. Die Küpe entwickelt sich sehr gut und rasch und ein eingetauchter Glasstreifen wird bald eine reine goldgelbe klare Küpe aufweisen. — Zum Gebrauche wird diese Mutterküpe mit noch etwa 20 *l* Wasser verdünnt; alsdann wird durch Eintauchen, Abwinden bez. Abpressen und Vergrünen der Waare in üblicher Weise gefärbt. — Nach dem Vergrünen bezw. genügendem Anfallen wird entweder noch einmal für dunklere Färbungen auf die alte Küpe oder eine gleiche neue Küpe eingegangen oder gleich in frischem Wasser gewaschen und hinterher mit schwach salzsäurehaltigem Wasser abgesäuert, wieder gewaschen und getrocknet. Die erhaltenen Färbungen sind sehr feurig, gut egal, ausgezeichnet gleichmässig in der Durchfärbung und sehr waschecht. Es ist noch zu erwähnen, dass die Waschechtheit der auf der Zinnsalzküpe erhaltenen Färbungen durch kurzes Dämpfen ohne Druck bedeutend erhöht werden kann.

Zinnoxydulsalzküpe. Nach F. Reisz (Färbz. 1896, 221 u. 269) werden alle Indigofärbungen durch Dämpfen unechter, je länger die Einwirkung des Dampfes, wodurch der Indigo mehr auf die Oberfläche sublimirt, andauert; der etwaige Vortheil der Hydrosulfit- oder Zinnküpe (das tiefere Eindringen des Farbstoffes in die Faser) wird durch Dämpfen geradezu illusorisch gemacht; ja durch lange fortgesetztes Dämpfen kann man den grössten Theil des aufgefärbten Indigos theils zerstören, theils sublimiren. Die Echtheit der Indigofärbungen, wenigstens bei Baumwolle, ist unabhängig von der Art und Weise der Küpenherstellung, wird aber durch die Art und vornehmlich die Zeitdauer des Färbens für einen und denselben Farbenton stark beeinflusst. Rasches Färben, wobei das Indigweiss weniger tief eindringt und nach stattgefundener Oxydation daraus gebildetes Indigblau mehr an der Oberfläche sitzt, gibt immer weniger wasch- und trag-(reib-)echtes Indigoblau wie langsameres Färben, besonders in schwächer geführten Handküpen. Auf der Continueküpe gefärbtes starkes Gewebe zeigt auch thatsächlich beim Reissen ein weisses Fadeninneres, da die Färbung oberflächlich haftet. — Voraussichtlich wird Indigweiss, so wie in Aether, Alkohol, auch in anderen billigeren und praktisch eher anwendbaren, mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln, vielleicht organischer Natur, löslich sein, welches anstatt des Alkalis die

Auflösung des Indigweiss in Wasser vermitteln könnte und somit erlaubte, eine Küpe anzusetzen, welche den thierischen Fasern schädlichen Alkaliüberschuss der gebräuchlichen Küpe nicht enthalten würde. Dabei wäre die vorhergängige Reductionsweise des Indigos ganz nebensächlich, sie müsste aber selbstverständlich alkalischer Art sein. — Alle gebräuchlichen, sowie die wiederholt vorgeschlagenen elektrolytischen Küpen (welchen übrigens derzeit kein günstiges Prognostikon zu stellen ist, da man noch nicht gelernt hat, die Reduction so zu regeln, dass sie beim Indigweiss stehen bleibt, sie vielmehr leicht bis zur Bildung anderer, Indigblau nicht mehr regenerirender Spaltungsproducte — unter anderen Anthranilsäure — geht, wodurch grosse Farbstoffverluste entstehen können), enthalten den zur Auflösung nöthigen Alkaliüberschuss, und es ist also hier kaum der Weg zur Lösung der Frage gegeben, wohl aber wäre das angedeutete, indifferente Lösungsmittel in allen Fällen eine bedeutende Verbesserung der Indigoküpen für animalische Fasern und für solche enthaltende gemischte Textilproducte.

Substantive Farbstoffe als Indigoersatz. L. Caberti (Färbz. 1896, 313) empfiehlt das Diaminogenblau von Casella. Man färbt die mit Soda ausgekochte Waare auf dem Jigger. Auf 3 Stücke von 125 m Länge und einem ungefähren Gewicht von 6 k nimmt man:

Bad I: 350 bis 400 g Diaminogenblau GG (Casella)
350 bis 400 g Diaminogen B („)

(d. h. 3,9 bis 4,5 Proc. der Waare), je nachdem man einen helleren oder tieferen Ton wünscht. Man beschickt das möglichst concentrirte Bad mit den obigen Mengen und mit 1,5 bis 2 k kryst. Soda. — Obgleich man die Angabe findet, dass die indirecte Erwärmung vorzuziehen sei, hat Caberti stets die directe Feuerung verwendet, ohne Schwierigkeiten zu begegnen. Man gibt 8 Touren (unter „Tour“ versteht man den Uebergang von einer Walze des Jiggers zur anderen). Alsdann spült man und lässt die Waare durch ein kaltes, immer für dieselbe Menge Stoff berechnetes Bad von

Bad II: 500 g Natriumnitrit und
$1^1/_4$ *l* Salzsäure 21° Bé.

gehen. Man gibt 4 Touren, sorgfältig die geringste Erhitzung der Lösung sowie das Auffallen von directem Lichte auf die Stücke vermeidend. Man wäscht in kaltem Wasser und entwickelt dann schnell in einem Bade von

Bad III: 300 bis 350 g Naphtylamināther (Casella).

Man gibt 4 Touren, spült und trocknet. Wenn man dem Gewebe den aromatischen Geruch nehmen will, den die letzte Passage hinterlässt, kann man es leicht seifen und spülen. Um das letzte Bad herzustellen, löst man den Naphtylamināther in einigen Litern heissen Wassers. Diese Lösung wird in kaltes Wasser gegossen, dem je nach Härtegrad 50 bis 200 cc Salzsäure 21° Bé. zugegeben sind. Man erhält nach dieser Methode ein schönes lebhaftes Blau, das dem Küpenblau sehr nahe steht. — Auch Aetzdruck wird beschrieben.

Ersatz für Indigoküpenblau. Nach A. Lohmann (Färbz. 1896, 426) gibt es unter den blauen, diazotirbaren, substantiven Farbstoffen verschiedene, welche wohl für gewisse Zwecke als Indigoersatzmittel dienen können. Es sind dies in erster Linie Diazoblau und Diazobrillantschwarz B von Fr. Bayer & Cp. Für ein mittleres Marineblau wird die gut genetzte Waare mit

1	Proc.	Diazoblau,
0,8	„	Diazobrillantschwarz B,
15	„	Glaubersalz,
2	„	Soda und
1/2	„	Marseiller Seife

grundirt. Stücke werden am vortheilhaftesten auf dem Jigger grundirt und dann auf Handfässern mit Haspel fertig gestellt. Man geht in das kochende Bad ein, erhält während einer halben Stunde diese Temperatur und lässt noch 3/4 Stunden ohne Dampf nachziehen. Hierauf wird gespült und kalt auf 3 Proc. Nitrit und 9 Proc. Salzsäure gestellt, 20 Minuten umgezogen in schwach angesäuertem Bade gespült und dann während 1/2 bis 3/4 Stunde bei 30° mit 4 Proc. Entwickler A oder β-Naphtol (Bayer) entwickelt, worauf gut gewaschen und geseift wird. Die Wasch- und Säureechtheit dieser entwickelten Farbe lässt dem Indigo gegenüber nichts zu wünschen übrig; sie würde gerade für höhere und mittlere Töne noch mehr Verwendung finden, schon der Billigkeit wegen, wenn sie dem Lichte und der Walke noch besser widerstände. — Besser noch sind die Casella'schen Farbstoffe: Diaminogenblau G und BB, Diaminogen extra und Diaminazoblau R. Die Diaminogenblaumarken sind im Stande, Indigo in der Baumwollenfärberei zu ersetzen. Vor Allem liessen die hellen und mittleren marineblauen Töne dem Indigo gegenüber nichts zu wünschen übrig, abgesehen von den noch schöneren und lebhafteren Nüancen. Die Flachsfaser enthält eine grosse Menge natürlicher Verunreinigungen, welche hauptsächlich in der braunen, schwer oder fast unlöslichen Pectinsäure bestehen, die nach dem Rösten zu 25 bis 30 Proc. an der Faser noch haften bleibt. Um nun die Farbstoffe der Faser zugänglicher zu machen, brühte Lohmann zunächst die Stoffe mit 3 Proc. Natronlauge 40° Bé. vom Gewicht der Waare während 12 Stunden ein, und stellte hierauf nochmals während 6 Stunden auf kochendes frisches Wasser. Für lebhaftere Töne folgte nun ein Chlorbad von 1/2° Bé. während 6 bis 8 Stunden. Nunmehr wurde mit 4 bis 5 Proc. Salzsäure 20° Bé. bei 45° abgesäuert. Nachdem nochmals kalt gespült war, wurde die Waare, bevor ins Färbebad eingegangen wurde, bei 60° mit 5 Proc. calcinirter Soda einige Male umgezogen, um etwa noch anhaftende Säure zu neutralisiren, worauf die Waare unmittelbar zur Farbe kam. Wenn auch diese Vorbehandlung der Waare etwas umständlich zu sein scheint, so ist sie doch für den Ausfall der Waare von um so grösserem Werth. Das Material war nicht allein gut durchgefärbt, sondern zeigte auch eine viel grössere Affinität zur Farbe und bessere Klarheit im Ton als vorher. Gefärbt wurde, wie zuvor an-

gegeben, jedoch mit Zusatz von nur 1 Proc. Seife. Die Echtheit dieser auf der Faser entwickelten Diaminogenfarbstoffe steht mit Ausnahme der Chlorechtheit der des Indigos mindestens gleich, ja sie übertrifft diesen sogar in einzelnen Punkten. Das Leinengarn wurde zu Plüschen verwebt; es hielt jede Behandlung auch beim Färben aus. Die Lichtechtheit war eine weit grössere als die des Indigo, da selbst nach 1/2jähriger Belichtung kaum eine merkliche Aenderung eingetreten war. In Wasch- und Walkechtheit steht sie mit dem Küpenblau vollkommen auf einer Stufe.

Basische Farbstoffe als Indigoersatz in der Baumwollgarnfärberei. S. Freund (Färbz. 1896, 378) empfiehlt Indoinblau BB (Bad.) und Naphtindon BB (Casella). Das Beizen geschieht mit einer heissen Abkochung von Sumachblättern, welche mit Essigsäure angesäuert ist. Nach 12stündigem Beizen werden die Garne abgewunden und die Gerbsäure mit Antimondoppelsalz fixirt. Das Einlegen der Garne in die Beizflotte soll am Tage des Auskochens derselben geschehen, was zum Erzielen von egalen Färbungen sehr viel beiträgt. Als die vortheilhaftesten Ansätze haben sich folgende in der Praxis bewährt:

Färbungen	Sumachblätter	Antimondoppelsalz
für 1 Proc.	7 Proc.	3/4 Proc.
„ 1 1/2 „	10 „	1 „
„ 2 „	15 „	1 1/2 „
„ 2 1/2 „	19 „	2 „

Das Ausfärben muss in schwach saurem Bade geschehen. Das Färbegefäss wird mit 3 Proc. Alaun oder 2 Proc. schwefelsaurer Thonerde versetzt und das vom Antimonbade abgewundene Garn 6mal umgezogen, aufgeschlagen und die erforderliche Menge des Farbstoffes auf 2- oder 3mal, je nach der Tiefe der Färbung, zugegeben, nach jedesmaliger Zugabe wird 5mal gezogen. Der Farbstoff wird mit technischer Essigsäure, und zwar für 1 k etwa 3/4 Liter, angerührt, sodann unter Zusatz von kochendem Wasser gelöst. Diese Art des Arbeitens bezweckt einerseits leichte und vollständige Lösung des Farbstoffes, andererseits verursacht die Essigsäure dessen egales Aufgehen, indem es zu rasches Aufziehen und die etwaige Bildung eines Kalklackes verhindert. Nachdem man die erforderliche Menge des Farbstoffes dem Bade zugesetzt hat, schlägt man das Garn auf, erwärmt die Flotte bis 50°, zieht 20 Minuten um, schlägt wieder auf, geht bis 75°, zieht 20 Minuten um, schlägt auf, treibt die Flotte zum Kochen und zieht 1/2 Stunde um, schliesslich wird 1- oder 2mal nachgezogen. — W. Römer (das. S. 409) hat an diesen Ausführungen mancherlei auszusetzen. — E. Schmidt (das. S. 459) empfiehlt statt dessen Diazinblau (Kalle).

Indigoverlust beim Beizen indigoblauer Wolle. Versuche von K. Ernst (Färbz. 1896, 281) ergaben, dass indigoblaue Wollen am besten nach wie vor mit Weinstein gebeizt werden; dass sich bei Anwendung von Milchsäure der Indigoverlust etwas höher stellt, als

bei Verwendung von Weinstein, und dass Oxalsäure zu diesem Zweck am wenigsten geeignet ist. Der Gewinn, den ihr niedriger Preis gewährt, wird durch Mehrverlust an Indigo vollständig ausgeglichen.

Färben mit Indigoersatz und Echtschwarz beschreibt A. Westdrupp (M. Textil. 1896, 232).

Erzeugung von Anilinschwarz auf der Wollfaser mittels Ammoniumpersulfat. Nach T. Skawinki (Färbz. 1896, 345) werden 100 Th. Wolle mit einer Lösung von 5 bis 10 Th. Ammonpersulfat in 4000 Th. Wasser $1^1/_2$ Stunden umgezogen, geschleudert, mit einer Lösung von 120 g Anilinsalz, 45 g chlorsaurem Natrium und 80 g Ferrocyankalium im Liter geklotzt, getrocknet, gedämpft, gewaschen und $^1/_4$ Stunde bei 60° geseift, mit 2 g Seife im Liter. Das Schwarz ist schön satt. (Vgl. Oesterr. Woll. 1896, 539.)

Mercerisationswirkungen. Nach E. Kay (Oesterr. Woll. 1896, 1152) wird die Waare erst mit Anilinschwarz foulardirt, hierauf getrocknet und jener Theil, der Creppeffecte zeigen soll, mit einer Verdickung bedruckt, die Gummi als Reserve gegen die Natronlauge enthält, ferner mit einer Anilinschwarzätze, sei es für Weiss oder Bunt. Nach dem Bedrucken wird die Waare gedämpft. An den nicht bedruckten Stellen wird das Schwarz entwickelt, während die bedruckten Stellen ungefärbt bleiben. Nach dem Dämpfen wird die Waare mit einer etwa 54° Bé. starken Natronlauge gepflatscht; der Lauge kann eine passende Farbe zugesetzt werden. Nachdem die Waare mit der Lauge gepflatscht ist, wird sie ungespült so liegen gelassen, um die Wirkung der Beize zu vervollständigen. Nach kurzer Zeit, $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde, wird die Waare gespült und fertig gemacht. Auf diese Weise erhält man die gewünschten Mercerisireffecte. — Bei Indigoblau-Artikeln wird die Waare mit Indigo vorgefärbt, hierauf mit einer Verdickung bedruckt, die ausser Gummi und einer passenden Aetzfarbe noch eine Indigoätze enthält. Die weitere Behandlung der Waare ist wie oben bei Anilinschwarz-Artikel angegeben.

Färben in Kammgarnspinnereien für Herrenstoffe beschreibt K. Schniter (M. Textil. 1896, 516).

Wollenfärberei, Zusammenstellungen in Oesterr. Woll. 1896, 223 u. 1006.

Zum Färben von Wolle und Seide empfiehlt G. Ulrich (Färbz. 1896, 396) das Biebricher Säureblau.

Färben der Baumwolle mit Pegu-Catechu beschreibt G. Eberle (Färbz. 1896, 393).

Echtschwarz aus Katigen-Schwarz-Braun N der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (gef. einges.). Mit dem gut gewaschenen Garn (50 k) geht man auf ein 40° warmes Bad mit 0,75 k Alaun und 350 g technischer Essigsäure, zieht 5- bis 6mal um, schlägt auf und setzt dem Bade je nach dem Ton des zu erhaltenden Schwarz etwa 110 g Methylenblau BB und 25 g Safranin gelblich in kleinen Partien zu, zieht wieder 6mal um, schlägt auf und setzt 1 k Kupfer-

vitriol und 150 g doppeltchromsaures Natron zu, worauf man nochmals 6mal umzieht. Die letzte Operation ist nothwendig, um die Färbung in ein ausgeprägtes Schwarz überzuführen und dieselbe noch echter zu machen. Alsdann bekommt das Garn ein warmes Spülbad und zuletzt wird bei 50° mit 2 bis 4 Proc. Marseillerseife geseift. Das so erhaltene Schwarz hat sich als ausserordentlich wasch- und laugenecht erwiesen; es schmutzt fast gar nicht ab und ist lichtecht genug, um Oxydationsschwarz mit Erfolg ersetzen zu können. — Lose Baumwolle wird nicht abgekocht, sondern in rohem Zustande gleich in die fertiggestellte Farbflotte gegeben. Letztere besteht aus der 12- bis 14fachen Menge kochenden Wassers, berechnet auf das Gewicht der zu färbenden Waare und dem für den zu erzielenden Ton erforderlichen Farbstoff. Man geht kochend ein und bewegt mit Hilfe von Stöcken die Baumwolle so lange im kochenden Bade, bis dieselbe vollkommen genetzt ist; dann wird der Dampf abgesperrt und 3 bis 4 Stunden stehen gelassen, wobei das Bad vollständig erkaltet. Das Material soll von der Flotte stets vollständig bedeckt sein. Jede Stunde wird die Baumwolle einmal gewendet, im Uebrigen bleibt dieselbe ruhig in der Flotte liegen. Darnach nimmt man das Material heraus, lässt die in demselben enthaltene Flotte zurücklaufen, presst etwas aus und spült dann gut, schleudert und trocknet. Die so gefärbte Baumwolle zeigt, je nach der Menge des Farbstoffes, eine schwarzbraune bis braunschwarze Färbung, die sich in derartiger Billigkeit kaum mit substantiven Baumwollfarbstoffen erreichen lässt; dabei besitzen die Färbungen eine hervorragende Echtheit gegen Licht, Alkalien, Säuren und Wäsche; da dieselben auch bei starker Wäsche oder Walke mitverwebtes Weiss nicht anschmutzen, eignet sich Katigen-Schwarz-Braun N vorzüglich für Wasch- und Buntweberei-Artikel.

Carminfarben bestehen nach A. Kielmeyer (Färbz. 1896, 129) aus Blauholz-, Gelbholz- und Rothholzextract und einer Chrombeize. Die Farben geben auf Baumwolle in einem Bade rasch vollkommen gleichmässige, klare und auch echte Färbungen, durch die obendrein der Faden nichts von seiner natürlichen Weichheit oder seinem milden Glanze verliert. Allerdings ist die Farbenskala dieser Farbholzcarmine wegen ihrer schwachsauren Reaction auf helle und mittlere Töne beschränkt, aber es sind dies gerade solche Nüancen, auf die man in der Praxis nur ungerne viel Zeit und Arbeit verwendet und es sind Nüancen, die häufig und in vielfach wechselnden Abtönungen verlangt werden. — Starcke & Cp. in Leipzig geben an, dass für sämmtliche Färbungen das Wasser vor dem Zufügen der Carminlacke mit 1 g Essigsäure 7° Bé. im Liter corrigirt, dass die Temperatur der mit 1 bezw. 3 oder 6 Proc. (vom Baumwollgewicht) Carmin angesetzten Flotten zwischen 40 und 60° gehalten, und dass für helle Nüancen weissgebleichtes, für mittlere und dunklere Nüancen ausgekochtes Baumwollgarn genommen werden soll.

Garnfärberei in Türkischroth. Für Alizarin-Neuroth 1 geben die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning

folgende Vorschrift: Das rohe Garn wird mit 3 Proc. calc. Soda oder Wasserglas von 40° Bé. abgekocht und hierauf gewaschen. Das nasse, ausgeschleuderte Garn wird mit einer Türkischrothöllösung von 120 bis 150 g Türkischrothöl von 50 Proc. in 1 *l* Passirbrühe geölt und darnach bei 65° während 12 Stunden getrocknet. — Dieses kann auch zweimal vorgenommen werden. Die Wiederholung empfiehlt sich da, wo das Roth in Folge mangelhafter maschineller Einrichtung bei einmaliger Passage nicht egal genug erhalten werden kann. — 4 k eisenfreie schwefelsaure Thonerde werden in 16 *l* Wasser gelöst und nach dem Erkalten mit 450 g calc. Soda, welch letztere vorher in 4 *l* Wasser gelöst wurde, versetzt und hierauf noch 100 g Schlemmkreide, mit Wasser zu einem Brei angerührt, zugesetzt. Nachdem die Kohlensäureentwickelung aufgehört, werden noch 300 cc Essigsäure von 50 Proc. zugefügt und vor dem Gebrauch obige conc. Beize mit Wasser auf 8° Bé. verdünnt. Das trockene geölte Garn wird durch obige auf 30° angewärmte Beize geführt, hierauf 3 Stunden in einen Bottich eingelegt, nachher ausgeschleudert und bei höchstens 40° getrocknet. — Auf 1 *l* Fixirflotte werden 5 g Schlemmkreide oder 5 g phosphorsaures Natron angewendet. Das trockene gebeizte Garn wird auf der Wanne während $^1/_2$ Stunde bei 50° umgezogen und hierauf sehr gut gewaschen. — Gewöhnlich werden 8 Proc. Alizarin von 20 Proc. angewendet. Bei einem Gebrauchswasser von 6 deutschen Härtegraden setzt man der Farbflotte noch 10 Proc. essigsauren Kalk von 18° Bé. und 1 Proc. Tannin (bezogen auf das Alizarin) zu, färbt $^1/_4$ Stunde kalt, geht während 1 Stunde auf 70° und behält die Temperatur noch $^1/_2$ Stunde auf 70°. Hierauf wird ohne zu waschen ausgeschleudert. Man dämpft das nasse Garn während 2 Stunden bei $1^1/_2$ Atm. Druck. Man seift das gedämpfte Garn auf der Wanne bei 60° und verwendet für 1 *l* 2 g Seife. Um ein reineres Roth zu erhalten, wird 1 Stunde im Rosirkessel gekocht. Dann wird gewaschen und bei niedriger Temperatur getrocknet.

Türkischroth und seine Concurrenten. Nach W. Römer (Färbz. 1896, 426) kann, obgleich Paranitranilinroth auf Grund seiner Echtheit im Allgemeinen mit zu den besten Farben zu rechnen ist, auf Gleichberechtigung mit Türkischroth doch noch kein Anspruch erhoben werden. Nicht nur wegen der erheblich zurückstehenden Licht- und Luftbeständigkeit, sondern auch weil die Nüance den Anforderungen nicht genügt. Diese ist viel gelber wie Türkischroth und „schreit“, wie der Fachmann sagt. Auf die Dauer wirkt dies beunruhigend und schliesslich abstossend. Das sicherste Urtheil hierüber steht den Packern in Türkischrothfärbereien zu. Dieselben sehen Tag für Tag nur Roth, ohne dass dies ihnen lästig wird, aber sie klagen über schmerzende Augen nach eintägigem Packen von Paranitranilinroth. Dass dieses auch beim Publikum noch keinen rechten Anklang findet, ist demselben Grund zuzuschreiben. Der Käufer zieht in der Regel Türkischroth vor, wenn er vergleichend wählen kann. Um diesem erwünschten blaurothen Ton näher zu kommen, empfehlen die Höchster

Farbwerke β-Naphtol R an Stelle des gewöhnlichen β-Naphtol und Casella & Cp. Nüancirsalz als Zusatz zum β-Naphtol-Natrium. Beide sind aber nur Nothbehelfe, denn weder mit dem einen noch dem anderen wird die Nüance erheblich blauer, wohl aber mit beiden die Alkaliechtheit wesentlich schlechter.

Veredlung des Flachses und seine Verwendung zu Nähzwirn bespricht ausführlich E. Besenbruch (Färbz. 1896, 297). Grosse Vorsicht erfordert das Bleichen mit Chlorkalk, während die elektrische Ozon-Bleiche nach Siemens & Halske besser und viel sicherer ist. Hier möge nur die Vorbereitung des Garnes und die Schwarzfärbung angegeben werden. — Der zum Färben bestimmte Zwirn ist der Farbe nach am besten in drei Gruppen zu theilen. a) Roher Zwirn zu Schwarz und dunklen Farben. b) Halbgebleichter Zwirn zu mittleren und helleren Farben. c) Weissgebleichter, d. h. fertig gebleichter Zwirn, zu hellen und lebhaften Farben. Die dem rohen Flachs anhaftende Naturfarbe ist zu dunkel, um eine lebhafte oder helle Farbe darauf erzielen zu können. Es muss viel Sorgfalt bei der Wahl und bei der Anwendung, sowie Zusammensetzung der Chemikalien sowohl in Färberei, als auch Appretur verwendet werden, damit keine Stoffe zur Verwendung kommen, welche dem menschlichen Körper besonders bei Verwundungen schädlich sein könnten, auf alle Fälle sind antiseptische und desinficirende Mittel anzuwenden. Sowohl betreffs des Aussehens als auch der Echtheit werden die verschiedensten Ansprüche an die Farbe des Zwirnes gestellt, so muss derselbe je nach seiner Verwendung in bestimmte Klassen getheilt und hierzu die richtigen Farbstoffe gewählt werden. — Von dem Leinen-Nähzwirn verlangt man vor allen Dingen, dass derselbe unbedingt gut durchgefärbt ist und eine sehr intensive schwarze Farbe hat und dass er der Einwirkung von Licht, Luft, Alkalien (Wäsche) und Schweiss gut widersteht. — Bevor man mit dem eigentlichen Färben der Zwirne beginnen kann, ist es nöthig, dieselben erst auszukochen, wohingegen der halb und ganz gebleichte Zwirn nur durch heisses Wasser zu ziehen ist. — Das Kochfass wird $^3/_4$ voll gelassen, nun setzt man 4 Proc. kryst. oder 1 bis 1,5 Proc. calc. Soda zu, lässt diese zur völligen Lösung gut aufkochen, dann stellt man den Dampf ab und bringt den Zwirn hinein, schliesst das Kochfass und öffnet abermals das Dampfventil, lässt 2 bis 4 Stunden gut kochen. Nach dieser Zeit wird der Dampf abgestellt und der Abfluss geöffnet; während die Lauge abfliesst, lässt man kaltes Wasser zu; wenn der Zwirn einigermaassen abgekühlt ist, wird der Abfluss geschlossen und soviel kaltes Wasser zugelassen, bis der Zwirn vollständig unter Wasser steht, hierin verbleibt er einige Zeit. Dann wird das Wasser abgelassen und der Zwirn dem Kochfasse entnommen. Soll der Zwirn Seidenglanz erhalten, so ist es rathsam, ihn in fliessendem Wasser zu schweifen, auf alle Fälle ist der Zwirn zu schleudern und zu strecken, d. h. auszuzucken. In diesem Zustande partienweise auf Stöcke vertheilt, ist der Zwirn zum Färben fertig. — Das Färben des Zwirnes richtet sich ebenfalls nach der nachfolgenden

Appretur, zu Seidenglanz muss ein besonders intensives Schwarz gefärbt werden; dass die Flachsfaser in ihrem Verhalten gegen die Farbstoffe der Baumwolle sehr ähnlich ist, braucht wohl nicht besonders erwähnt zu werden, doch ist ihre Affinität besonders für einzelne substantive Farbstoffe nicht die gleiche wie die der Baumwolle. — Schwarz, schön und intensiv, besonders zu Seidenglanz geeignet, wird folgendermaassen hergestellt. Einem kochenden Bade werden zugesetzt: 16 Proc. Blauholzextract, flüssig, 3 bis 4 Proc. Quercitronextract, nachdem vorher aufgekocht ist, 1½ bis 2 Proc. Sumachextract. Nach einigen Minuten Kochen stellt man den Dampf ab, rührt um und geht mit dem Zwirne ein; nachdem man einigemale gut um- und 2- bis 4mal nachgezogen hat, wird abgestockt, d. h. handvollweise von den Stöcken abgenommen und zu Kauten gedreht, dann wird der Zwirn in die Flotte eingelegt. Noch ist zu bemerken, dass die Flotte nicht zu reichlich sein soll, den Zwirn jedoch vollständig bedecken muss. Nach 4 Stunden kann man ihn wieder herausnehmen, doch ist es auf jeden Fall besser, einen Tag zu warten, dann nimmt man den Zwirn heraus und legt ihn auf Stöcke, welche quer über der Wanne liegen, und lässt gut ablaufen, man kann auch alsbald schleudern, wenn nöthig auszucken, die Flotte auffangen und zurück in das erste Bad giessen. Unterdessen wird ein anderes bis 30° warmes Bad hergestellt, diesem werden in Lösung zugesetzt: 3 bis 4 Proc. Kupfervitriol und 3 bis 4 Proc. doppeltchromsaures Kali. Es wird umgerührt und eingegangen, 4- bis 6mal umgezogen; der Zwirn verbleibt während öfterem Nachziehen 20 bis 25 Minuten darauf. Dann wird aufgeschlagen gut ablaufen gelassen oder centrifugirt. Das erste Bad wird bis 50° erwärmt und ihm in Lösung 4 Proc. kryst. Soda zugesetzt, umgerührt und eingegangen, wiederum wie im zweiten Bade behandelt, ebenfalls jedoch auf keinen Fall lange ablaufen lassen, möglichst bald in Bad 2 gebracht, nachdem dieses umgerührt war; wiederum wie vorher behandeln, abermals jedoch ohne lange ablaufen zu lassen, in's letzte Bad gehen, hierin wird einigemale umgezogen und der Zwirn hineingelegt. Nach 4 Stunden wird derselbe heraus- und durch fliessendes Wasser genommen, dies kann auch in der Wanne geschehen, doch muss in diesem Falle das Bad 2- bis 3mal erneuert werden. Ist jedoch der Zwirn zu einer anderen als zu Seidenglanzappretur bestimmt, ist das Wässern nicht unbedingt nöthig, immerhin auch rathsam. Hierauf kann, nachdem der Zwirn gut geschleudert und gestreckt worden ist, sofort appretirt werden, doch ist es des besonders intensiven Glanzes wegen rathsam, erst zu trocknen, was wiederum in nicht zu starker Hitze (40°) geschehen darf. Auch erzielt man ein schönes Schwarz in folgender Art:

15 Proc. Blauholzextract,
3 „ Quercitronextract,
1½ „ Sumachextract,

ferner

3 „ Kupfervitriol,
1½ „ doppeltchromsaures Kali,

sowie

1 Proc. calc. Soda und
2 bis 3 Proc. Eisenvitriol,
oder:
15 Proc. Blauholzextract,
2 „ Quercitronextract,
1½ „ Schmackextract,

des weiteren

1½ „ Kupfervitriol,
¾ „ doppeltchromsaures Kali,

sowie

¾ „ calc. Soda,

dann

1 bis 1½ Proc. Eisenvitriol.

Die Behandlung ist die gleiche wie vorstehend, es wird nur einmal in der Wanne gewässert und dann centrifugirt, nach diesem wird der Zwirn auf ein frisches Bad etwa 45° warm genommen, diesem wird je nach Bedarf Echtschwarz G oder B, Walkschwarz (von Böhme, Dresden) mit Essigsäure nach bekannter Art gelöst, sowie ½ Proc. Essigsäure zugesetzt.

Alizarinfarben in der Militärtuchfärberei wird besprochen (D. Wollengew. 1896). Bei der Verwendung der Alizarinfarben für Militärwaare stehen die aus ⅔ Naturweiss und ⅓ dunkelblau melirten hellgrauen Manteltuche im Vordergrunde. Ein passendes Melirblau aus Alizarin wird auf folgende Weise erhalten:

100 k Wolle.

Sud: 3 k Chromkali,
2,5 „ Weinstein.

1½ Stunde kochen; ausgefärbt mit
19 k Alizarinblau WX (B. A. & S. F.),
4 „ Coeruleïn („ „),
1 „ 100 g Alizarinroth S (B. A. & S. F.)

unter Zusatz der nöthigen Menge Essigsäure (3 Proc. vom Gewicht der Wolle). Dieses Perl gibt eine sehr schöne Melange. Das Weiss wird nicht getrübt, im Gegentheil macht das in geringen Mengen übergehende Roth dasselbe klarer und frischer. Versuche, Mantelperl mit dem billigeren Anthracenblau herzustellen, scheiterten, weil dieses Blau in der Walke immer etwas nachlässt und sich daher wohl zu einfarbigen Stoffen oder dunklen Melangen, nicht aber zu solchen zarten verwenden lässt; gleiches gilt von dem verwandten Alizarincyanin. — Neuerdings wird von der Badischen Anilin- und Sodafabrik eine Marke: Alizarinblau WN doppelt, als besonders geeignet für Mantelperl empfohlen; sie besitzt grössere Deckkraft und stellt sich in Folge dessen billiger als die Marke WX. Die Versuche damit in der Praxis sind jedoch noch nicht abgeschlossen; vorerst lässt sich nur sagen, dass Färbungen aus der neuen Marke bei gleichem Procentsatz thatsächlich bedeutend dunkler ausfallen. Merklich dunklere Färbungen lassen sich auch mit der Marke WX, wie überhaupt mit allen Alizarinblaus erzielen, wenn man statt der

bis jetzt gebräuchlichen Hilfsbeizen (Weinstein oder Oxalsäure) Milchsäure verwendet, welche bereits von einigen deutschen Fabriken roh zum Preise von 60 bis 65 Mk. für 1 k geliefert wird. Ein gutes Mantelperl gibt ferner Alizarindunkelblau S der Höchster Farbwerke nach folgender Vorschrift:

100 k Wolle.
Sud: 4 k Chromkali,
3 „ Weinstein.
Ausfärben mit 20 k Alizarindunkelblau S,
2 k Coeruleïn A in Teig
unter Zusatz der nöthigen Menge Essigsäure.

Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. empfehlen eine neuere Marke Alizarinblau GG extra für Mantelperl, die ebenfalls gute Resultate liefert:

100 k Wolle.
Sud wie oben; Ausfärben mit
18 k Alizarinblau GG extra,
3 „ Coeruleïn und
1 „ 200 g Alizarinroth W in Pulver
unter Zusatz von etwa 3 Proc. Essigsäure.

Auch hier ist das billigere Alizarincyaninblau aus den genannten Gründen vermieden. — Die Melange des Militär-Hosentuches, sog. preussisch-melirt, besteht aus etwa $^2/_3$ Schwarz und $^1/_3$ eines Blau, das merklich heller ist als Mantelperl. Je nach seiner Intensität wechselt die Menge desselben zwischen 28 und 33 Proc. Für das Schwarz dieser Melange hat sich das Alizarin-Einbadverfahren bereits stark eingebürgert, das sich in Folge der Ersparniss an Zeit, Arbeitslohn und Feuerung, sowie in Folge mehrfacher Preisreductionen seitens der Farbenfabriken nicht viel theurer als Blauholzschwarz stellt, bei gleicher Walkechtheit aber wesentlich lichtechter als dieses ist, und dabei den Vorzug besitzt, dass es ohne weiteres carbonisirt werden kann. Einbad-Alizarinschwarz für Hosentuch wird wie folgt hergestellt:

100 k Wolle.
28 k Alizarinschwarz WR (B. A. & S. F.),
300 g Alizarinroth S in Pulver (B. A. & S. F.),
2 k Essigsäure.

Eingehen bei 45°, langsam zum Kochen treiben, nochmals 2 k Essigsäure zusetzen und 1 Stunde kochen. Hierauf werden 1,5 k Chromkali in der 10- bis 12fachen Menge Wasser gelöst, und die Lösung wird unter fleissigem Umziehen übergespritzt, worauf man $^1/_2$ Stunde kochen lässt.

Das Färbebad kann weiter benutzt werden. Das Material der zweiten oder dritten Färbung mischt man am besten mit dem auf frischem Bade gefärbten, da ersteres stets einen Ausfall in der Tiefe des Schwarz zeigt. Die Menge des Chromkalis kann beim zweiten oder dritten Bade auf 1 Proc. reducirt werden. Da auch Diamantschwarz für Militärwaare zugelassen ist, so möge hier eine Vorschrift für Einbaddiamantschwarz folgen:

100 k Wolle.
5 k Diamantschwarz F (Bayer),
20 g Alizarinroth W in Pulver (Bayer),
10 k Glaubersalz,
2,5 „ Schwefelsäure.

Bei 50° eingehen, 3/4 Stunden kochen, dann 1,5 k Chromkali, in Wasser gelöst und verdünnt, überspritzen und noch 1/2 Stunde kochen.

Beim Färben grösserer Partien arbeitet man auf 2 Bädern, welche beide weiter benutzt werden können. Dem Chromirbad ist ausser dem Chromkali eine gleiche Menge Schwefelsäure zuzusetzen, für Diamantschwarz muss ausgesuchtes Material verwendet werden, welches keine Alkalirückstände enthalten darf. Im Allgemeinen ist Diamantschwarz empfindlicher als Alizarinschwarz. Das geringste Versehen bei der Wäsche des Materials verursacht Bluten und Veränderung des Tons in der Walke. — Das Melirblau der Hosentuche kann, da es sich um dunklere Melange handelt, ohne Bedenken aus Anthracenblau oder Alizarincyanin hergestellt und dadurch der Preis gegenüber dem eigentlichen Alizarinblau bedeutend reducirt werden. Folgendes Recept für Blau gibt gute Melange:

100 k Wolle.
Sud: 4 k Chromkali,
3 „ Weinstein.
Ausfärben mit 13 k Anthracenblau WG (B. A. & S. F.),
8 k Anthracenblau WR (B. A. & S. F.),
1 „ Alizarinschwarz WR (B. A. & S. F.) und
3 „ Essigsäure.

Auf andere Weise wird das Melirblau wie folgt hergestellt:

100 k Wolle.
Sud: 3 k Chromkali,
2 1/2 „ Weinstein.
Ausfärben mit 8 k Brillantalizarincyanin G (Bayer),
8 k Alizarincyanin 2R (Bayer)
unter Zusatz von 3 „ Essigsäure.

Das Stückblau der Infanterierocktuche zu imitiren, stellt bis jetzt einen der heikelsten Punkte der Alizarinfärberei dar. Alle Alizarinstückfarben, wenigstens auf schweren Stoffen wie den Militärtuchen, kranken an dem Missstand des ungenügenden Durchfärbens. Es liegt dies in der Natur der Alizarinfarbstoffe begründet, auf chromgebeizte Wolle schnell und kräftig aufzuziehen. So wird der grösste Theil des Farbstoffes von der Aussenseite der Waare absorbirt, bevor er ins Innere eindringen kann. Vielfach kommen noch Seifenrückstände dazu, die sich naturgemäss im Kern der Waare vorfinden und das Eindringen des Farbstoffes erst recht erschweren. Allerdings ist das schlechte Durchfärben auch dem Indigostückblau eigen, aber man muss hier berücksichtigen, dass stückfarbiges Infanterierocktuch in der Wolle vorgeblaut wird, während man Alizarinstückblau auf weissem Grunde herstellt. Die einfachste Lösung wäre nun wohl die, dass man auch dem alizarinstückblauen Tuch einen hellen Küpengrund gäbe, leider wird aber dieser

durch den Chromsud zerstört; vielleicht liesse sich durch Verwendung des Fluorchroms oder in anderer Weise diesem Uebel begegnen. Ein auf Indigogrund gefärbtes Alizarinblau böte schon manchen Vortheil, z. B. erhöhte Lichtechtheit und bessere Reibechtheit. Dazu würde der immerhin nicht ganz harmlose Einfluss der Walke auf das in der Wolle gefärbte Alizarinblau in Wegfall kommen. Als bestes Mittel hat sich bis jetzt essigsaures Ammoniak erwiesen, wodurch das Ausfallen des Farbstoffes verzögert und ihm somit mehr Gelegenheit geboten wird, in das Innere der Waare einzudringen. Ausserdem verbürgt diese Verzögerung auch eine gleichmässigere Ausfärbung. Ein bedeutender Schritt zum Besseren ist auf diesem Gebiete durch die Einführung der sog. Säurealizarine der Höchster Farbwerke gethan, welche Farbstoffe zunächst sauer gefärbt und dann chromirt werden. Man erreicht damit unstreitig ein besseres Durchfärben. Die Sache ist indessen noch zu neu und in der Praxis noch nicht genügend erprobt. — Grössere Schwierigkeiten bereitet auch die Alizarinstückfärberei bezüglich des gleichmässigen Treffens der Nüance beim Färben grösserer Posten Waare. Stückblau auf Infanterierocktuch färbt man nach folgendem Verfahren:

50 k Waare.

Sud: 3 k Chromkali,
1 „ Weinstein.

Ausfärben mit 7,5 k Anthracenblau WR (B. A. & S. F.),
3 k Anthracenblau WG (B. A. & S. F.)
unter Zusatz von 3 k essigsaurem Ammoniak.

Bei 25° mit der vorher gut genetzten Waare eingehen, langsam zum Kochen treiben und 1 Stunde kochen, dann 1,5 k Essigsäure zusetzen und eine weitere Stunde kochen. — In gleicher Weise und auf gleichem Sud erhält man dieses Stückblau auf:

50 k Waare
mit 6,5 k Brillantalizarincyanin G (Bayer),
4 „ Alizarincyanin 2R (Bayer).

Stückblau für Infanterierocktuch aus Säurealizarinen wird nach folgendem Verfahren erhalten:

50 k Waare.
1 k 750 g Säurealizarinblau BB (Höchst),
350 g Säurealizarinblau GR (Höchst),
15 k Glaubersalz,
2 „ Schwefelsäure.

Man geht bei 70° ein, hantirt 1/2 Stunde bei dieser Temperatur, treibt zum Kochen und unterhält dasselbe 2 Stunden. Sodann nimmt man ein frisches Bad aus

1,5 k Fluorchrom und
500 g Oxalsäure

und kocht ungefähr 1 Stunde bis zur vollständigen Entwickelung der Nüance. Die Bäder können weiter benutzt werden.

Die Färbungen aus Säurealizarinblau zeichnen sich durch Gleichmässigkeit und gutes Durchgefärbtsein aus und sind in Lichtechtheit denen aus anderen Alizarinblaus vollkommen ebenbürtig. In Folge der mancherlei üblen Erfahrungen, welche man mit Alizarinstückblau ge-

macht hat, ist man vielfach dahin gekommen, das Infanterierocktuch in der Wolle zu färben. Aber auch in diesem Falle hat man, je nach der Reinheit des Materials, mit Nüancen-Unterschieden durch Wäsche und Walke zu rechnen, besonders dann, wenn man mit Anthracenblau oder Alizarincyanin arbeitet. Man hat früher die verschiedensten Marken Alizarinblau für diesen Zweck verwendet. Seit die billigeren Anthracenblaus und Alizarincyanine bekannt wurden, ist man in der Hauptsache zu diesen übergegangen, die etwas geringe Walkechtheit dabei mit in den Kauf nehmend. — Wolle für Blau (Infanterierocktuch) wird wie folgt gefärbt:

100 k Wolle.
Sud: 4 k Chromkali,
3 „ Weinstein.
Ausfärben mit 20 k Anthracenblau WR (B. A. & S. F.),
5 k Anthracenblau WG (B. A. & S. F.),
100 g Alizarinroth S in Pulver (B. A. & S. F.),
3 k Essigsäure.

Die Farbe der Landwehrmoltons ist um weniges dunkler als diejenige des Infanterierocktuches. 1 bis 1,5 k mehr von jeder der beiden Anthracenblaumarken und die gleiche Menge Alizarinroth gibt die richtige Nüance für diese Gattung. — Grüne Militärtuche für Jäger werden in 2 Nüancen, die eine dunkler und gelbstichtig, die andere etwas lichter und blaustichig, hergestellt. Für das gelbe Element werden die von den Depots zugelassenen Farbstoffe Beizengelb und Chromgelb, sowie Alizaringelb verwendet. Das weit echtere Anthracengelb von Casella ist leider ausgeschlossen. Die grünen Tuche können sowohl in der Wolle als auch im Stück gefärbt werden. Im ersteren Falle ist bei Verwendung von Anthracenblau auf etwa 20 Proc. Verlust an Intensität durch die Walke zu rechnen; doch bleibt, falls die Nüance nicht stimmt, noch als letztes Mittel das Nachnüanciren im Stück. Bei Stückfarben andererseits macht das Egalisiren und Durchfärben einige Schwierigkeiten. Jägergrün in der Wolle gefärbt:

1. gelblich.

100 k Wolle.
Sud: 4 k Chromkali,
3 „ Weinstein.
Ausfärben mit 16 k Anthracenblau WG (B. A. & S. F.),
4 k Anthracenblau WR (B. A. & S. F.),
2 „ Beizengelb (B. A. & S. F.)
nebst der nöthigen Menge Essigsäure.

2. bläulich.

100 k Wolle.
Sud wie oben. Ausfärben mit
15 k Anthracenblau WG (B. A. & S. F.),
4 „ Anthracenblau WR (B. A. & S. F.),
1,5 „ Beizengelb (B. A. & S. F.).
Essigsäure nach Bedarf.

Beim Stückfärben sind die Farbstoffmengen um $^1/_5$ zu reduciren und 6 Proc. essigsaures Ammoniak zuzusetzen. Es wird bei 25° einge-

gangen, langsam zum Kochen getrieben, 1 Stunde gekocht, dann 3 Proc. Essigsäure zugesetzt und eine weitere Stunde gekocht. Auf andere Weise wird dieses Grün im Stück wie folgt gefärbt:

Jägergrün im Stück gefärbt:

1. gelblich.

50 k Waare.

Sud: 2 k Chromkali,
1 „ Oxalsäure.
Ausfärben mit 9 k Brillantalizarincyanin 3G (Bayer),
500 g Chromgelb in Pulver (Bayer),
3 k essigsaurem Ammoniak.

Eingehen bei 25°, zum Kochen treiben, 1 Stunde kochen, dann 1,5 k Essigsäure zusetzen und noch 1 Stunde kochen.

2. bläulich.

Es wird auf gleichem Sud und unter denselben Bedingungen gefärbt mit
8,5 k Brillantalizarincyanin 3G (Bayer) und
375 g Chromgelb in Pulver (Bayer).

Die Lichtechtheit dieser Grüne wird von den Depots als genügend bezeichnet; doch werden dieselben von anderen, ausschliesslich für Stückfarben geeigneten Grün in dieser Beziehung übertroffen.

Souple-Erschwerung. Nach H. Silbermann (Färbz. 1896, 361) behandelt man die Seide mit Gerbstoffbad und Schwefligsäure. Oder es werden die Gerbstoffe mittels Gelatine auf der Faser ausgefällt, d. i. in eine Lackform gebracht, wodurch die Faser zu der Aufnahme neuer Mengen Gerbstoffe befähigt wird. Die Gelatine als solche ergibt jedoch keine günstigen Resultate, indem dadurch die Gerbsäure in zu grober, flockiger Beschaffenheit ausgefällt wird und sich der Lack als eine schmutzige Masse auf der Seide festsetzt und ihren Glanz sowie Schmiegsamkeit vollständig vernichtet. Der Niederschlag muss im Gegentheil in möglichst feiner, zertheilter Form ausgefällt werden. Man vermengt daher 10 k Gelatine mit 1,26 k Salpetersäure von 36° Bé. und erwärmt eine Stunde auf 60°, indem man zu vermeiden sucht, dass diese Temperatur überschritten werde, da sonst eine Zersetzung und Entwickelung salpetriger Dämpfe erfolgen würde. Man setzt hierauf der Masse 1,1 k Soda hinzu und verdünnt mit 20 *l* Wasser. — Man bereitet nun ein Bad, das auf je 1 hl Wasser 15 bis 20 k Gerbstoffextract enthält, erhitzt es auf 60° und fügt so viel Schwefelsäure hinzu, dass auf Lackmuspapier eine deutliche Reaction hervortritt. Nun wird mit der Seide eingegangen und die Temperatur allmählich auf 90° erhöht, jetzt wird die Gelatineflüssigkeit (10 Proc. vom Gewicht der Seide) zugegeben, stark umgerührt und die Waare noch 1 oder 2 Stunden umgezogen. Zum Schluss wird das Assoupliren in einem frischen Gerbstoffbade beendigt. Auf diese Weise erhält man in einer Operation eine durchschnittliche Erschwerung von 100 Proc. Soll weiter erschwert werden, so wird die Seide gewaschen und von Neuem in dem Gerbstoffbade, welches entsprechend verstärkt und auf 60° gebracht wurde, behandelt; bei 90° setzt man dann wieder die Gelatinelösung hinzu u. s. w.

Indigosalz im Zeugdruck. G. Ulrich (Färbz. 1896, 130) empfiehlt das Indigosalz von Kalle & Cp. Der Kattun wird mit Betanaphtolpräparation geklotzt und bei etwa 60° thunlichst rasch getrocknet. Hieraus mit einer Farbe bedruckt, aus

7 *l* Stärketraganthverdickung,
250 g Indigosalz, gelöst in
1¼ *l* Bisulfit von 38° Bé. und
1 „ Wasser,

ferner einer zweiten Farbe, enthaltend 6,4 *l* Verdickung, die mit 2,5 *l* Diazonaphtalinlösung und unmittelbar vor dem Druck mit 300 g essigsaurem Natron versetzt wurde. Nach dem Druck wurde getrocknet und hierauf breit durch Lauge von 12° Bé. bei 50° durchgezogen, sofort gewaschen und gesäuert.

Directer Aufdruck basischer Farbstoffe auf mit substantiven Farben hergestellten Grundirungen empfiehlt E. Grossmann (Färbz. 1896, 131). Man erhält z. B. mit 2 Proc. Chicagoblau 4B oder 6B und 1 Proc. Methylenblau B eine zwar etwas röthere, aber stärkere Ausfärbung als mit 2 Proc. Methylenblau B allein auf eine Beize von 5 Proc. Tannin und 2,5 Proc. Brechweinstein. Ersteres Verfahren stellt sich billiger, abgesehen davon, dass es nur 2 gegen 3 Bäder erfordert. Die Lichtechtheit ist annähernd ebenso gut, aber die Seifenechtheit ist beim Tanninlack bekanntlich besser. Druckt man einen in Wasser gelösten basischen Farbstoff mit Stärketraganthverdickung auf einen mit substantiven Farben hergestellten Grund, so lassen sich sehr schöne Wirkungen erzielen. Als Verdickungsmittel können selbstverständlich auch Gummi, Dextrin British Gum u. s. w. verwendet werden. Nach dem Aufdrucken wird einige Zeit gedämpft, wobei die Lackbildung vorzüglich von statten geht, und nachher bei etwa 40° geseift. — Dieses Verfahren hat vor der Buntätze, die es in vielen Fällen ersetzen kann, den Vorzug, dass es keines Zinnoxydulsalzes zur Reducirung und keines Tannins bedarf, ebenso fällt auch ein nachheriges Fixiren durch Brechweinsteinlösung weg. Der Brechweinstein hat zudem noch den Nachtheil, dass er viele substantive Farben wie Chrysamin, Congoorange, Toluylenorange, Chicagoblau u. s. w. unangenehm beeinflusst, indem die Färbungen bedeutend trüber und unansehnlicher werden. Beim directen Aufdruck entsteht allerdings nicht die Nüance des aufgedruckten basischen Farbstoffes, sondern diejenige der Mischung des Grundir- und Aufdruckfarbstoffes. So erhält man z. B. aus Chrysophenin G und Malachitgrün kryst. ein lebhaftes gelbstichiges Grün, aus Chicagoblau 6B und Rubin kryst. ein röthliches Violett; aus Congoorange R und Methylenblau 2B ein Schwarz u. s. w.

Paranitranilingelb und -braun auf Baumwolle bespricht M. Goldovsky (Färbz. 1896, 284). Die mit Paranitranilingelb gefärbte Waare lässt sich sehr gut weiss ätzen; das Aetzen wird ausgeführt wie gewöhnlich für tannirte Baumwolle. Wenn man aber zu der Weiss-

ätze β-Naphtol gibt und dann ausfärbt, erhält man rothe Muster auf dem goldgelben Grund.

Doppelsalze der Diazoverbindungen mit Chlorzink empfehlen A. Smirnoff und B. A. Rosenthal (Färbz. 1896, 442) zum Druck auf mit β-Naphtolnatrium grundirten Stoff. Zur Herstellung der Paste wird in einem thönernen oder emaillirten eisernen Gefässe, wie gewöhnlich, die Diazolösung, z. B. die des α-Naphtylamins, bereitet; nachdem die Diazotirung vollendet ist, lässt man allmählich Chlorzinklösung unter fortwährendem Umrühren der Diazolösung zufliessen; nachdem die erforderliche Menge der Chlorzinklösung eingebracht ist, lässt man 15 Minuten ruhig stehen, dabei scheidet sich ein voluminöser Niederschlag des Doppelsalzes aus, dann wird filtrirt und ohne zu waschen abtropfen gelassen. Die Druckfarbe wird in thönernen Gefässen aufbewahrt.

Aetzen und Reserviren von Alizarinfarbstoffen besprechen L. Caberti und C. Peco (Färbz. 1896, 250). Sie empfehlen folgende Aetze:

Aetze Nr. 1.

A. 7,2 *l* Senegalgummi (1 : 1),
1,8 k Natriumchlorat.

Man löst das Chlorat im Gummi in der Wärme auf. Ausserdem löst man

B. 550 g Ferricyankalium in
$2^1/_4$ *l* citronensaurem Natron 30° Bé.

Mit der Lösung rührt man $3^1/_2$ k Kaolin an. Sodann lässt man 3 bis 4 Stunden ruhen, damit der Thon recht durchfeuchtet werde, mischt A mit B, bringt sodann zur Farbmühle.

Aetzfarben in der Wollgarndruckerei bespricht ausführlich E. Stobbe (Färbz. 1896, 149). — Azofarben in der Baumwollgarn-Druckerei (Oesterr. Woll. 1896, 955). — Garndruckerei wird besprochen (das. S. 385, 1153 u. 1203).

Rhodanzinn als Aetze für Anilinschwarz und Reserve auf Albuminfarben empfehlen L. Block und Ch. Schwarz (Färbz. 1896, 152):

3500 g Zinnsalz,
2800 „ Rhodankali,
7 *l* Wasser,
8 k Britishgum, trocken, hierzu
2250 g Zinksulfat.

Chromfarbstoffe der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation. Chromechtgelb R und Chromechtgelb GG sind zum Baumwolldruck und zum Färben auf chromgebeizter Wolle verwendbar. Gelobt wird vornehmlich die Licht- und Walkechtheit, als gut wird die Schwefelechtheit, die Alkali- und Reibechtheit bezeichnet. Die Färbevorschriften auf Wolle sind folgende: Gebeizt wird mit 3 Proc. Chromkali und 1 Proc. Schwefelsäure oder 2 Proc. Oxalsäure oder 2 Proc. Weinstein. Bei etwa 50° eingehen, zum Kochen treiben, 1 Stunde

kochen und gut spülen. Gefärbt wird im frischen Bade unter Zusatz von etwa 5 Proc. Essigsäure (30proc.). Ebenfalls bei 50° eingehen, langsam zum Kochen treiben, 1 Stunde kochen. — Ebenso erzielt man beim Einbadverfahren hierbei gute Resultate. Am zweckmässigsten dienen Holzkufen zum Färben. Als Druckvorschriften sind folgende angegeben:

15	30	Chromechtgelb R in Pulver,
385	320	Wasser,
500	500	Stärketraganthverdickung,
50	50	Essigsäure 6° Bé.,
50	100	Chromacetat 22° Bé.
1000	1000	

50	100	Chromechtgelb GG in Teig,
250	150	Wasser,
500	500	Stärketraganthverdickung,
50	50	Essigsäure 6° Bé.,
50	100	Chromacetat 22° Bé.,
100	100	Calciumacetat 15° Bé.
1000	1000	

Man druckt auf ungeölten oder geölten Stoff, dämpft 1 Stunde bei $^1/_2$ Atm. und seift.

Roth-Aetze auf Naphtindon BB nach Hofacker (Färbz. 1896, 204). Die Waare wurde wie üblich mit Tannin und Brechweinstein gebeizt und mit $1^1/_2$ Proc. Naphtindon BB (Casella) unter Zusatz von etwas Alaun ausgefärbt. Die gefärbte Waare wurde mit nachstehender Aetzfarbe bedruckt:

36 g Eosin GGF,
8 „ Thioflavin S mit
60 „ Wasser und
272 „ Gummiverdickung 1 : 1 gekocht; nach dem Erkalten
600 „ Aetze BZ, dann
24 „ Glycerin und
24 „ essigsaures Chrom 18° Bé. zusetzen.

Nach dem Drucken $^1/_2$ Stunde dämpfen und waschen.

Aetze BZ.

150 g Weizenstärke,
300 „ Wasser,
120 „ weisses Dextrin,
18 „ Citronensäure, } $^1/_2$ Stunde kochen;
180 „ Zinnsalz, nach dem Erkalten
125 „ essigsaures Natron, in
125 „ Wasser gelöst, zugeben.

Zur Herstellung von Caseïnlacken für Kattundruck u. dgl. empfiehlt C. Dreher (Färbz. 1896, 164) eine Lösung von 10 Th. Caseïnpulver in 100 Th. Wasser und 1 bis 2 Th. Ammoniak, 2 Stunden auf etwa 40° erwärmt. Für die Lackbereitung werden 30 Th. Kaolin mit 20 Th. lauwarmem Wasser und dann 80 Th. Caseïnlösung angeteigt, hierauf 100 Th. Farbstofflösung zugerührt und nach guter Mischung

unter stetigem starken Rühren tropfenweise bis zu 2 Th. Doppelchlorzinnlösung zugesetzt. Auf Zusatz der letzteren Lösung beginnt sofort die Fällung des Farbstoffes und es wird so lange fortgefahren, bis aller Farbstoff fixirt ist, was leicht daran zu erkennen ist, dass eine auf Filtrirpapier getupfte Probe der Mischung beim Auslaufen keinen Farbstoff mehr zeigt. Es wird nun abgesaugt bezw. abgepresst und bei 60° getrocknet. Wie Versuche ergaben, lassen sich nach der gleichen Methode alle Anilinfarbstoffe sauren wie basischen Charakters zumeist mit prachtvoller Farbe und auf jedes Substrat fällen; die erhaltenen Lacke zeigen ausgezeichnete Wasserechtheit, besonders wenn das Trocknen derselben bei noch höherer Temperatur, z. B. 80 bis 100°, wie es andere Farbstoffe, als Auramin, zumeist ohne Schaden ertragen, geschieht. Die Coagulirung des Caseïns wird dadurch eine vollkommenere. Bei der Herstellung der Lacke ist das Hauptaugenmerk auf richtige und möglichst neutrale Lösung des Caseïns zu richten, dass dasselbe also gut angeteigt wird, die Temperatur nicht höher als 50° steigt und der Ueberschuss an Ammoniak wieder verdunstet.

Weiss- und Buntätzen von Paranitranilin oder Azophorroth. Um nach Angabe der Farbenfabriken vorm. Meister Lucius & Brüning gefärbtes Paranitranilin oder Azophorroth weiss und bunt auszuätzen, bedruckt man dasselbe mit den entsprechend verdickten Aetzfarben, dämpft kurze Zeit, zieht sodann durch ein entsprechendes Säurebad (Salzsäure von 1 bis 2° Bé.), wäscht und trocknet. Die Dauer des Dämpfens beträgt 5 bis 10 Minuten. Am vortheilhaftesten erwies sich bei Versuchen im Grossen ein kräftiges Dämpfen im Mather-Platt-Dampfkasten nach vorhergehendem Verhängen der Waare in der Warmhänge.

Aetzweiss.

40 g Weizenstärke, fein gepulvert,
20 „ Britischgummipulver,
1000 „ Aetzweiss PN.
} Am Wasserbade in einem Emailletopf erwärmen, kaltrühren und passiren.

Aetzgelb.

50 g Weizenstärkepulver,
30 „ Britischgummipulver,
1000 „ Aetzgelb PN.

Aetzgrün.

50 g Weizenstärkepulver,
30 „ Britischgummipulver,
800 „ Aetzblau PN,
200 „ Aetzgelb PN.

Aetzblau.

50 g Weizenstärkepulver,
30 „ Britischgummipulver,
1000 „ Aetzblau PN.

Weissreserve.

300 g Kaliumsulfit kryst. werden in
750 „ dickem Gummiwasser durch Erwärmen im Wasserbad gelöst.

Naphtolgrundirung für Roth.

250 g Naphtol R,
500 cc Natronlauge 22° Bé.,
750 g Türkischrothöl

in 10 *l*.

Naphtolgrundirung für Blau.

200 g β-Naphtol,
360 cc Natronlauge 22° Bé.,
800 g ricinölsaures Ammon,
150 „ Natriumacetat kryst.

in 10 *l*.

Rothfärbebad.

560 g Azophorroth PN werden in 4 *l* Wasser gelöst. Man filtrirt, wäscht den geringen Rückstand mit 2 *l* Wasser nach, fügt unter Rühren eine Mischung von
250 cc Natronlauge 22° Bé. und
2750 „ Wasser zu und verdickt vor dem Färben etwa mit 1 *l* Weizenstärketraganthverdickung.

Blaufärbebad.

83 g Dianisidinsalz werden in
50 cc Salzsäure 22° Bé. und
1500 „ warmem Wasser gelöst, sodann werden 3 k Eis und unter gutem Rühren
140 „ Nitritlösung (290 g im *l*) zugegeben. Nach 20 Minuten fügt man
200 „ Kupferchloridlösung 40° Bé. zu, verdünnt mit Wasser auf 9 *l* und verdickt vor dem Färben mit 1 *l* essigsaurer Weizenmehltraganthverdickung.

Beim Färben der naphtolirten Waare geht dieselbe mit der bedruckten Seite nach unten direct durch die beiden Quetschwalzen, wovon die untere mit Bombage umwickelt, in dem schwach verdickten Färbebade läuft.

Herstellung von bedrucktem Moleskin, Halbmoleskin und Bukskin beschreibt ausführlich B. Maslowski (Färbz. 1896, 97 u. 116).

Das Bedrucken der Seide bespricht H. Silbermann (Färbz. 1896, 113). Auf den geschichtlichen Theil sei verwiesen. Jetzt haben sowohl basische, wie saure und beizenziehende Farben ihrer Reinheit und glänzenden Tons halber die natürlichen beinahe gänzlich verdrängt, zumal ihre Anwendungsweise eine viel einfachere ist. Dagegen ist ihre Echtheit mit einigen Ausnahmen nicht immer der früheren ebenbürtig. Die Fixirung erfolgt fast ausschliesslich durch Dämpfen. Als Verdickungsmittel benutzt man Mehl, Stärke, Britishgum (weisses Dextrin), gelbes Dextrin, meistentheils jedoch Gummiarten. Die basischen Anilinfarben werden mit etwas Essigsäure oder Weinsäure gelöst, mit Gummi verdickt, gedruckt, eine Stunde gedämpft und gewaschen. Bei schwerer löslichen Farbstoffen setzt man wohl auch etwas Alkohol und Soda, bei schwer vertheilbaren Glycerin hinzu. Die Resorcinfarbstoffe, wie Eosin, Rhodamin, Rose bengale u. s. w., werden mit Gummi gelöst, mit etwas Essigsäure bezw. Alkohol und Alaun versetzt und in gleicher Weise wie die basischen behandelt. Die sauren Farben sowohl aus der Azo-, Benzidin- wie Rosanilingruppe werden mit Stärke oder Gummi verdickt und mit Schwefelsäure oder Oxalsäure angesäuert. Die Hauptschwierigkeit, die durch eigenartige hygroskopische und capillarische Eigenschaften der Seide bedingt wird, besteht darin, vermittels passender Regelung des Wassergehaltes sowohl der Farbe wie des Stoffes beim

Druck und Trocknen und der Dampfspannung beim Dämpfen das Fliessen oder Austreten der Farben aus den Conturen des Musters zu verhindern. — Als Druckvorrichtungen werden jetzt meistens die Walzendruckmaschinen benutzt, doch wird auch noch der Handdruck für gewisse Artikel in bedeutendem Maassstabe gehandhabt. Der Pflatschdruck grösserer Bodenflächen steht aus dem Grunde in beschränkter Anwendung, weil der Stoff von den Verdickungsmitteln eine gewisse Menge dauernd festhält und einen steifen Griff annimmt. Diese Erscheinung, eine Folge des besonderen Verhaltens der Seide, tritt im Baumwoll- und Wolldruck in ungleich geringerem Grade hervor. Aus diesem Grunde hat sich in der Seidendruckerei das Verfahren eingebürgert, die Stoffe im Ganzen zu färben und die Musterung durch Aetzen herzustellen. Immerhin findet der Pflatschdruck namentlich in den Fällen Anwendung, wo das Fixiren der Farbe ohne Weiteres im Färbebade unzulässig ist, wie bei einigen erst durch Dämpfen zu Stande kommenden Farblacken (Tanninfarben, Alizarine) und ausserdem bei einigen Reserveverfahren, wovon weiter die Rede sein wird. Für Artikel, wo einige Wasch- und Seifenechtheit verlangt wird, kommen basische Farbstoffe in Form ihrer Gerbstofflacke zur Anwendung, welches Verfahren naturgemäss für Halbseidenstoffe regelmässig benutzt wird. Der Farbstoff wird in Essigsäure gelöst, mit Gummi verdickt und mit der dreifachen Menge des in Essigsäure gelösten Tannins versetzt; auch die Farbe aus Leiogomme, Tannin, Farbstoff, Acetin und Weinsäure liefert gute Dienste. Nach dem Druck wird eine Stunde ohne Druck gedämpft und im Brechweinsteinbade fixirt. Von guter Waschechtheit sind die meisten substantiven Baumwollfarbstoffe, die mit Gummi oder farblosem Dextrin verdickt und mit phosphorsaurem Natron versetzt werden, nach dem Druck gedämpft und einfach gewaschen werden. Die gegen Säure unempfindlichen Diphenylfarben, wie Diamin-Benzofarbstoffe u. a. werden mit Essigsäure oder Weinsäure aufgedruckt. Auch Alizarindampffarben finden in neuerer Zeit immer mehr Eingang; sie werden in Gummiverdickung aus Farbstoff, Alaun und Oxalsäure, zuweilen unter Zusatz von Zinnsalz oder aus Chromalaun und Weinsäure zusammengesetzt; Alizarinblau und Coeruleïn werden mit Bisulfit in Lösung gebracht, mit Gummi oder Stärke verdickt und mit Chromalaun und Weinstein versetzt. Das Anilinschwarz findet namentlich für Halbseide und als Pflatschdruck für sehr dünne Stoffe, wie Gaze und Grenadine, die in heissen Bädern von ihrer Textur einbüssen würden, Anwendung. — Die übliche Reserve setzt sich aus Gummiverdickung, gelbem Wachs, Stearin oder Paraffin und raffinirtem Petroleum zusammen. Nach dem Druck wird der Stoff mit sehr feinem Sand bestreut, bei 20 bis 30° getrocknet und in kaltem Bade ausgefärbt. Nach dem Trocknen entfernt man die Reserve durch Behandlung im Benzolbade und fixirt die Farbe durch Dämpfen. Nach dem Verfahren von Bonnet & Cie. wird für Alizarinfarbstoffe u. dgl. in der Weise reservirt, dass das weiss zu lassende Muster mit einem Firnisslack oder Mastix bedruckt und der Stoff mit der Farbe gepflatscht oder ganz

foulardirt oder auch auf der Druckmaschine mit der aus beliebigem Alizarinfarbstoff, Beize, Säure und Verdickung zusammengesetzten Farbe bedruckt und lauwarm getrocknet wird. Die Reserve wird alsdann durch geeignete Lösungsmittel, wie Benzol, Terpentin u. dgl., aufgelöst und die Farbe durch Dämpfen entwickelt. In den Fällen, wo es vortheilhafter ist, den Stoff auszufärben, wird nach dem Aufdruck der Reserve mit der entsprechenden Beize behandelt, z. B. mit basisch schwefelsaurem Eisen, holzessigsaurem Eisen, essigsaurem Chrom, essigsaurer Thonerde u. s. w.; nach dem Hängen wird heiss gekreidet und mit Blauholz, Gelbholz, Alizarinroth, -orange, -braun u. dgl am besten im Seifenbade ausgefärbt. Für Alizarinblau und analoge Farbstoffe ist der Zusatz von Bisulfit und Soda neben der Seife empfehlenswerth. In England findet noch Indigo für Reserveartikel Verwendung, indem nach dem Aufdruck in der Küpe breit gefärbt, oxydirt, gesäuert und heiss geseift wird. Eine hauptsächlich für Azo- und Baumwollazofarbstoffe gebräuchliche Reserve ist Zinnacetat oder Zinkhydrosulfit, die, um farbig statt weiss zu werden, mit basischen Farbstoffen, auf welche sie keine reducirende Wirkung ausüben, versetzt sein können. Der Stoff wird dann mit der concentrirten Farbflotte gepflatscht, getrocknet, gedämpft und gewaschen. Für die Tannindruckfarben kann ein Gemisch von Brechweinstein, Zinnoxydpaste, Magnesiumacetat, Zinkvitriol und Essigsäure (nach Koechlin) als Reserve dienen, die, mit basischen Farbstoffen versetzt, farbig sein kann. Ueber die Reserve wird die Tannindampffarbe mit starkem Tanningehalt und nicht zu scharfer Pressung aufgedruckt, gedämpft, gewaschen und mit Brechweinstein fixirt. Die auf Seide aufgedruckten Tanninfarben machen diese für Farbstoffe weniger aufnahmefähig, dergestalt, dass ein mit Tannin-Rhodaminmuster bedrucktes Gewebe in einem kalten Bade mit Methylwasserblau z. B. gefärbt werden kann, ohne dass die rothen Stellen den geringsten Schein von Blau annehmen. Es wäre schliesslich noch der Reserve unter Anilinschwarz zu gedenken, da dieselbe namentlich für Halbseide von ziemlicher Bedeutung ist. Für farbige Effecte bedient man sich des Greffton'schen Verfahrens, welches darin besteht, dass man den Stoff mit Tannin und Brechweinstein beizt, mit dem Gemisch von Anilinschwarz, gelbem Blutlaugensalz, Rhodanammonium und Chlorat pflatscht, vorsichtig trocknet und die mit essigsaurem Natron oder Kalk versetzte Dampffarbe aufdruckt; beim Entwickeln des Schwarz durch nachfolgendes Dämpfen bleibt das aufgedruckte Muster weiss bezw. farbig. Das Verfahren lässt sich in der Weise vereinfachen, dass eine mit Natriumacetat versetzte Tannindampffarbe vorgedruckt, darüber Anilinschwarz gepflatscht und gedämpft wird. Sehr kleine, zarte und scharfe Muster werden durch Vordruck von mit essigsaurem Natron und Soda versetzten Albuminfarben (Zinnoberroth, Chromgelb u. dgl.) reservirt. Nach einem unlängst patentirten französischen Verfahren soll auf der Seide örtlich niedergeschlagene Kieselsäure als Reserve zur Hervorbringung broschirter Effecte dienen. — Von grosser Bedeutung für die Seidendruckerei ist das Aetzverfahren,

weil es ermöglicht, sowohl sehr scharfe Conturen zu erzielen, wie von dem Pflatschen Abstand zu nehmen, welches dem Gewebe unerwünschten harten Griff beibringt. Eine der üblichen Aetzen ist das mit Gummi verdickte Gemisch von Zinkstaub und Natriumbisulfit, das sich sowohl für die ganze Reihe von Benzidinfarben, wie für einige Säurefarbstoffe verwenden lässt; die mit Benzoblau, Congocorinth, Erika, Geranin, Benzoorange, Echtgrün, Säureviolett, Seidenblau, Säuregrün, Diamantschwarz, Diamantgrün u. s. w. gefärbten Stoffe (Halbseide) werden mit der obigen Zinkätze bedruckt, die für farbige Effecte naturgemäss nicht reducirbare Farbstoffe enthalten kann, getrocknet, eine halbe Stunde ohne Druck gedämpft, gewaschen und getrocknet. Für die Tanninfarben setzt sich die Aetze aus Zinkstaub, Bisulfit, Ammoniak, Glycerin und Gummi zusammen, womit die Stoffe bedruckt, gedämpft und gesäuert werden. Die nicht minder gebräuchliche Zinnätze besteht aus mit Stärke und Gummi verdicktem Zinnsalz, welches für säureempfindliche Grundfarben Zusatz von essigsaurem Natron erhält. Mit Zinnsalz lassen sich folgende Farbstoffe gut ätzen: alle Tanninböden, die meisten sauren und substantiven Farben, mit Ausnahme von Säurefuchsin, Phloxin, Eosin, Azocarmin, Indigocarmin, Säuregrün, Echtgrün, Säureviolett, Chinolingelb u. s. w.; ebenso ausgenommen sind viele basische Farbstoffe, wie Rhodamin, Auramin, Methylenblau, Safranin, Phosphin u. dgl., die sich für farbige Aetzen verwenden lassen.

Papier.

Zubereitung von groben oder schmutzigen Papiermassen für die Herstellung weissen Papiers. Nach E. Moutardier (D. R. P. Nr. 88563) werden die kalt eingeweichten und dann zerkleinerten Stoffe der Einwirkung einer mit Knoblauch, Allylsulfid oder einer anderen Cruciferenessenz vermischten alkalischen Lauge ausgesetzt.

Herstellung von braunem Holzstoff. Um nach A. Ondratschek (D. R. P. Nr. 86869) bei der Herstellung von braunem Holzstoff bei gleichem Kraftaufwand eine Mehrerzeugung an Holzstoff und eine bedeutende Fabrikationswasserersparniss zu erreichen, wird nach erfolgtem Dämpfen des Holzes vorgewärmtes Wasser in den mit Holz und hochgespanntem Dampf gefüllten Kocher eingepumpt. Hierauf wird unter beständig abnehmender Spannung das Holz mit dem eingelassenen Wasser weiter gekocht.

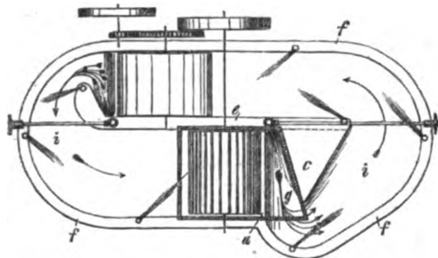
Zur Herstellung von Zellstoff aus Holz und Stroh u. s. w. wird nach M. Coulon und R. Godeffroy (D. R. P. Nr. 88299) das zerkleinerte Material zuerst mit einer Chlorkalklösung behandelt, dann in einer Maschine zerfasert und gewaschen, hierauf mit einer Sodalauge oder ähnlichen Laugen behandelt und schliesslich nochmals gewaschen.

Bleichen von Faserstoffen. Nach A. C. H. Schürmann (D. R. P. Nr. 89585) werden nicht oder schwer bleichbare Faserstoffe

(z. B. Jute, Manillahanf, Bast, Adansonia, Stroh) nach dem üblichen Kochen mit Kalk, aber vor der Chlorbleiche, mit Seifenlösung mit oder ohne Zusatz von Soda, Potasche oder Salmiakgeist oder aber mit einer durch Kochen von Fetten oder Oelen mit Soda oder Potasche erhaltenen Seifenlösung ausgelaugt oder gekocht.

Papierstoff-Holländer. Nach F. Andres (D. R. P. Nr. 86065) ist in dem Holländer hinter dem Walzensattel *a* (Fig. 200) ein längerer oder kürzerer dreieckiger Vorsprung *c* angeordnet, welcher zwischen sich und dem benachbarten Sattel eine von der Holländermittelwand *e* ausgehende und dort hochliegende, nach der Aussenwand *f* sich erweiternde und sich senkende Stoffmischrinne *g* bildet, welche sich um den Vorsprung *c* herumwindet und allmählich in den breiten Stofflaufkanal *i* übergeht.

Fig. 200.



Papierstoff-Holländer von H. Geucke (D. R. P. Nr. 87607) ist ringförmig gestaltet. — Papierstoffzerkleinerung nach Th. C. Cadwgan (D. R. P. Nr. 85070, 85409 u. 87577).

Vorrichtung zur Sichtung des zur Herstellung von Zellstoff bestimmten zerkleinerten Holzes nach N. Pedersen (D. R. P. Nr. 85517). — Sortirmaschine für Papierstoff von H. Schaaf (D. R. P. Nr. 89490).

Vorrichtung zum Waschen von Papierstoff nach E. Moutardier (D. R. P. Nr. 89534).

Papiermaschinen von L. Keim (D. R. P. Nr. 87249 u. 87250), — G. Goebel (D. R. P. Nr. 89586), — L. Emmel und H. Dathe (D. R. P. Nr. 89725), — Grahl & Hoehl (D. R. P. Nr. 85876), — P. Preusse (D. R. P. Nr. 86506).

Hadernkrankheit wird nach A. Ferenczi (Papierzg. 1896, 2418) durch den Milzbrandbacillus verursacht. Dieser Bacillus muss sich auf Abfällen milzbrandkranker Thiere befunden und nach monate- oder jahrelanger Unthätigkeit im Menschen einen günstigen Nährboden für das Wiederaufleben und die Weiterentwickelung gefunden haben. Die Widerstandsfähigkeit der Milzbrandsporen gegen äussere Einflüsse, z. B. gegen Trockenheit, Hitze und Kälte, ist eben ausserordentlich gross. Nur strömender Dampf von über 100° Temperatur vermag sie sicher zu tödten. Die Ansteckung kann erfolgen durch Lunge, Magen und Wunden.

Carissofaser. Nach C. D. Ekman (Papierzg. 1896, 2851) wächst die Pflanze in der Umgebung von Guants in Venezuela und wurde dort ehemals von den Spaniern in ausgedehntem Maasse zu Papier ver-

arbeitet. Es könnten jährlich 40000 t der Rohpflanze gewonnen werden, und zwar mit so geringen Kosten, dass 1 t getrocknet und gepresst frei Bord im Hafen von Guants nicht mehr als etwa 21 M. kosten würde. Die Papierfaser kann aus dieser Pflanze leicht und billig gewonnen werden. Man kann hierzu sowohl die Blätter als auch die Stengel verarbeiten, wenn man aber ganz reinen Stoff erhalten will, ist es vortheilhafter, die Blätter auszusondern und nur die Stengel zu benutzen. Der erhaltene Stoff ist zu dunkel gefärbt, um ungebleicht verwendet zu werden, kann aber auf üblichem Wege leicht gebleicht werden und sieht dann wie bester Halbstoff aus; ob sich daraus, wie es den Anschein hat, feinste Papiere herstellen lassen, wird man erst beurtheilen können, wenn man den Stoff im Grossen auf der Papiermaschine verarbeitet. Die Ausbeute beträgt 48 Proc. lufttrockener ungebleichter Faser.

Darstellung von Schwefeldioxyd für die Sulfitstoff-Fabrikation. G. Lunge (Z. angew. 1896, 65 und 157) kritisirt eine Schrift von A. Harpf. Dieser (Dingl. 301, 39) entgegnet.

Schwefelausscheidung bei der Sulfitkochung. Nach A. Frank (Papierzg. 1896, 599) enthalten die in den Salomon-Brüngger'schen Kochern gebildeten Ansätze nicht blos unlösliches Calciummonosulfit, sondern auch sehr bedeutende Mengen Gyps und ausserdem organische Substanz, theils in Form ungelöster Cellulose, theils in Form der in den Kochlaugen gelösten Pflanzenstoffe. So fand sich z. B. in einer untersuchten Kruste Calciummonosulfit 62,23 Proc. schwefelsaurer Kalk 26,77 Proc., Wasser und organische Substanz 9,93 Proc. und in letzterer 0,17 Proc. unzersetzte Cellulose. Es ist nun bekannt, dass schwefelsaurer Kalk von organischen Stoffen schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Schwefelcalcium reducirt wird. Daraus erklärt sich die Bildung von Schwefelwasserstoff, welcher mit Schwefligsäure Schwefel abscheidet.

Schwefelausscheidungen bei Sulfitkochungen. Nach A. Harpf (Wochenbl. f. Papier. 1896 Nr. 25) zersetzt sich Monocalciumsulfit beim Erhitzen:



$$4\,CaSO_3 = 3\,CaSO_4 + CaS;$$

letzteres gibt mit Schwefligsäure Schwefelausscheidung.

Sulfitcelluloselauge untersuchten F. Ulzer u. H. Seidel (M. Wien. 1896, Sonderabdr.). Dieselbe ergab bei 100° 12,08 Proc. Trockenrückstand; derselbe enthielt 9,81 Proc. Reinasche. Der Gesammtschwefelgehalt des Trockenrückstandes betrug 5,973 Proc., der Stickstoffgehalt 0,38 Proc. Berechnet man den Gesammtschwefelgehalt des Trockenrückstandes auf die Lauge, so ergibt sich der Gehalt der Lauge an Schwefel, welcher in Form nicht flüchtiger Verbindungen in ihr enthalten ist, zu 0,722 Proc., wozu noch 0,085 Proc. kommen, welche den 0,17 Proc. Schwefligsäure entsprechen, welche sich beim Abdampfen verflüchtigen. Der Gesammtschwefelgehalt der Lauge beträgt sonach 0,807 Proc., von welchen 0,15 Proc. in Form von Gesammtschwefligsäure und 0,0507 Proc. als Schwefelsäure (SO_3) vorhanden sind, woraus folgt,

dass 0,606 Proc. Schwefel in organischer Substanz gebunden sein müssen. Die Asche enthält 4,80 Proc. Eisenoxyd und Aluminiumoxyd, Spuren von Manganoxydul, 35,02 Proc. Kalk, 15,01 Proc. Magnesia und sehr geringe Mengen von Alkalien. — Salzt man die Lauge mit Chlornatrium aus, so erhält man einen flockigen, weisslichgelben Niederschlag, der organischer Natur ist. Derselbe getrocknet, ist in Wasser leicht löslich, unlöslich in absolutem Alkohol und unlöslich in Aether. In der essigsauren Lösung gibt Phenylhydrazin erst eine Trübung, welche sich in der Wärme löst, und bei erneuertem Phenylhydrazinzusatz entsteht ein körniger gelber Niederschlag, wahrscheinlich ein Osazon, dessen Reinigung jedoch vorläufig mit nicht zu beseitigenden Schwierigkeiten verbunden war. Fehling'sche Lösung wird durch die wässerige Lösung des ausgesalzenen Körpers stark reducirt, und α-Naphtol und concentrirte Schwefelsäure geben ähnlich wie bei Kohlehydraten eine tiefviolette Färbung. Die Gesammtmenge des aussalzbaren Theiles wurde zu 5,68 Proc. vom Gewichte der Lauge, d. i. zu 47,02 Proc. vom Trockenrückstand gefunden. Um der Natur der in der Lauge enthaltenen organischen Substanz näher zu treten, wurde eine Bestimmung des Gehaltes derselben an Pentosen bez. Pentosanen nach dem Tollens'schen Phenylhydrazinverfahren ausgeführt und hierbei 2,31 Proc. Furfurol, entsprechend 4,83 Proc. Pentosen oder 4,25 Proc. Pentosanen (auf Trockenrückstand berechnet) erhalten. — F. Andrasch untersuchte einige Präparate, die als Sulfitlaugen-Gerbeextract in den Handel kommen; er fand:

	I	II	III	
Von Haut aufnehmbare Substanz . . .	25,24	27,64	25,98	Proc.
Von Haut nicht fällbare Extractivstoffe . .	15,28	13,85	15,17	„

Sulfitablauge. C. D. Ekman (Papierzg. 1896, 2218) erinnert an das engl. Patent (März 1883) von Cross und Bevan, in welchem sie vorschlagen, einen Leim- und Beizstoff dadurch herzustellen, dass Leim der Sulfitablauge zugesetzt und der entstehende Niederschlag in Sulfiten oder Alkalien aufgelöst wird, wodurch man einen in heissem Wasser löslichen Leimstoff erhält, den man durch schwefelsaure Thonerde oder Säure ausfällen kann. Er wurde Gela-Lignosin genannt und ist offenbar derselbe Stoff, den Mitscherlich viele Jahre später Gerbleim nannte. Gela-Lignosin wurde seit 1883 zum Leimen von Papier benutzt. Seine Herstellung wurde so vervollkommnet, dass er jetzt selbst für Papiere von hoher Weisse, ohne die Farbe mehr als thierischer Leim es thut, zu beeinträchtigen, benutzt werden kann. Auf diesem Wege kann man Papier im Holländer thierisch leimen. Leider sind die Kosten des Verfahrens viel höher, als bei Anwendung von Harzleim, so dass die Nachfrage nach Gela-Lignosin heute sehr gering ist. Die Vertheuerung des Verfahrens rührt von der Verwendung des theuren thierischen Leimes her. Für die Zukunft erscheint die ausgedehnte Verwendung dieses Stoffes für die Papierfabrikation unwahrscheinlich. Die so geleimten Papiere waren zäh und kräftig, hatten vortreffliches Aussehen, und die

Schrift konnte wegradirt und auf derselben Stelle wieder geschrieben werden, ohne dass die Tintenstriche sich verbreitert hätten. Beim Vergleich von Papieren, die aus demselben Stoff gleichzeitig mit Gela-Lignosin und mit Harzleim geleimt wurden, ergaben für erstere eine um 50 Proc. höhere Festigkeit. — Ein neueres Verfahren, nützliche Stoffe aus Sulfitablauge herzustellen (J. 1895, 1027), besteht darin, eine Art von Dextrin aus Sulfitablauge herzustellen. Dieses Verfahren wird jetzt in England im Grossen ausgeführt, und das Dextrin findet flotten Absatz. Die Ablauge wird hierbei zu einer sehr dicken Flüssigkeit eingedampft, dann wird durch Zusatz eines geeigneten Salzes das Dextrin ausgefällt. Es schwimmt auf der Flüssigkeit in teigähnlicher Form, wird abgeschöpft, getrocknet, gepulvert und kommt in Säcken verpackt in den Handel. Sulfitablauge greift nicht blos Eisen, sondern auch viele andere Metalle an, die zum Bau der neueren Verdampfer benutzt werden. Die Sulfitablauge mit Kalk zu sättigen und nach starker Verdünnung mit Wasser in grossen Absetzbehältern den Niederschlag von der Flüssigkeit zu scheiden, ist nicht zweckmässig, da die Oxydation die in der Ablauge enthaltenen organischen Stoffe nicht zerstört, sondern nur zersetzt. Hierdurch wird die Lauge dunkelfarbig und übelriechend, ferner befördert sie das Wachsthum von Pilzen und Algen in den Wasserläufen, was am meisten bekämpft wird. Eine Sulfitstofffabrik, welche dieses Verfahren mit grossen Opfern eingeführt hatte, machte damit die traurige Erfahrung, dass ihr die Behörden die weitere Herstellung von Sulfitstoff verboten. — Es scheint, dass überall, wo nicht das Meer oder ein grosser Fluss zur Hand ist, das Eindampfen der Ablauge als einziger Ausweg übrig bleibt. Die eingedickte Lauge kann zur Gewinnung von Dextrin benutzt und so eine Einnahmequelle der Fabrik werden. Dextrin wird in der Textil-Industrie vielfach angewendet, und angeblich leiden mit solchem Dextrin behandelte Gewebe weniger von Feuchtigkeit und Schimmelpilzen, als wenn handelsübliches Dextrin benutzt wird.

Thierische Leimung. Nach C. Beadle (Papierzg. 1896, 991) hängt die Menge des vom Papier zurückgehaltenen Leims von der Dichte der Leimlösung ab. Es ist nicht vortheilhaft stärkere Lösungen anzuwenden als 5proc. Im Allgemeinen stellte sich heraus, dass Papier, um gut geleimt zu sein, soviel Leimlösung aufsaugt, als sein eigenes Gewicht beträgt. Es müssen demnach auf jede Tonne Papier 560 k Wasser verdampft und etwa 670 k Leimlösung zugeführt werden. Bei Verwendung von harzgeleimtem Papier vermindern sich diese Mengen um etwa 15 Proc.

Papierleimung und Sonnenlicht. Nach B. (Papierzg. 1896, 492) hat sich ergeben, dass harzgeleimte Papiere, selbst beste Normalpapiere, schon nach kurzer Zeit durch Sonnenlicht entleimt werden, ferner, dass auch die Satinage einen grossen Einfluss ausübt, da satinirte harzgeleimte Papiere viel schneller und merklicher ihre Leimfestigkeit verlieren als unsatinirte. Bei den Lichtproben wurden verschiedene Papiere verwendet. Ein rein thierisch geleimtes

Normalpapier hielt sich am besten; die harzgeleimten Normalpapiere wurden auf der belichteten Seite vollständig entleimt, während auf der Rückseite, die nicht belichtet wurde, die Tinte nicht floss. Viel besser wirkte der Mitscherlich'sche Gerbleim. Papiere, die mit einer Mischung aus Harzleim und Gerbleim geleimt wurden, hielten weitaus länger und besser. Es zeigte sich, dass harzgeleimte Papiere durch Sonnenlicht schon nach kurzer Zeit vollständig entleimt werden, während solche mit Harzleim und Mitscherlich'schem Gerbleim erst nach Monaten theilweise die Leimfestigkeit verlieren.

Wirkung des Sonnenlichtes auf Papierleimung. Nach Versuchen von F. Wolesky und E. Haase (Ber. österr. 1896, 155) zeigten thierisch geleimte Papiere während der ganzen Untersuchungsdauer von 2 Monaten keinen merklichen Rückgang in der Leimfestigkeit; vegetabilisch geleimte Papiere hingegen wiesen jedoch schon nach Verlauf von 4 bis 8 Tagen einen merklichen Rückschritt auf; dabei sind satinirte Papiere gegen die Sonnenstrahlen empfindlicher als unsatinirte. Man sagt, dass je schärfer, d. h. je stärker ein vegetabilisch geleimtes Papier satinirt ist, desto leichter geht dessen Leimfestigkeit beim Aussetzen desselben den Sonnenstrahlen zurück. Nach Wursters Theorie wird die Leimung lediglich durch freies Harz bewirkt, indem die Poren mit den Harzpartikelchen ausgefüllt werden. Dass freies Harz bei der Leimung die Hauptrolle spielt, beweist auch, dass Conradin eine durchaus befriedigende Leimung durch Zersetzung der Harzseife mit einer Säure erhielt. Ebenso wurde ein ungeleimtes Papier durch Eintauchen desselben in eine ätherische Lösung des Harzes nach Verdunsten des Aethers leimfest. Wie aus dem Verhalten der geleimten Papiere gegen das Sonnenlicht zu schliessen ist, bewirken die Harzpartikelchen nicht die Leimung dadurch, dass sie einfach die Poren ausfüllen, sondern dass das freie Harz mit der Faser in eine moleculare Bindung tritt und erst dadurch wird das Papier leimfest. Wird nun diese moleculare Anziehungskraft gelöst, so ist auch das Papier nicht mehr leimfest, d. h. es wird saugend.

Einfluss des Sonnenlichtes auf Papierleimung. Nach W. Herzberg (Chem. Ind. 1896, 137) ergaben sich nach viermonatlicher Belichtung folgende Erscheinungen: 1. Bei einem aus Leinen und Baumwolle ohne Erdezusatz hergestellten weissen Urkundenpapier zeigten die letzten Schriftzüge Neigung zum Auslaufen; nach Leonhardi's Methode war das Papier nicht mehr ganz leimfest. 2. Bei einem aus Leinen, Baumwolle und Holzzellstoff hergestellten Canzleipapier ohne Erdezusatz liefen die schwachen Schriftzüge aus, die starken liefen aus und schlugen durch; nach Leonhardi's Methode war das Papier nicht mehr leimfest. — 3. Bei einem aus Holzschliff und Holzzellstoff hergestellten gelblichen Conceptpapier mit 13,5 Proc. Asche waren alle Schriftzüge klar und scharf; nach Leonhardi's Methode war das Papier leimfest. — 4. Bei einem aus Stroh und Holzzellstoff, Baumwolle und Leinen hergestellten weissen Canzleipapier mit 13,8 Proc. Asche

liefen alle Schriftzüge aus und die mittleren und stärkeren schlugen durch; nach Leonhardi's Methode war das Papier nicht mehr leimfest. — 5. Bei einem aus ungebleichtem Leinen hergestellten Urkundenpapier ohne Erde zeigte sich ein Verhalten, wie oben unter 2 angegeben. — Aeusserlich war an den fünf Papieren noch folgendes zu beobachten: Das Papier 5 war unverändert, die Papiere 1, 2 und 4 zeigten Merkmale schwacher Vergilbung und das Papier 3 war stark gebräunt worden. Vier von den Proben waren also nach einer Belichtung von 4 Monaten für Schreibzwecke völlig unbrauchbar geworden, während die fünfte, aus den geringwerthigsten Materialien hergestellte, sich am besten gehalten hatte; die grösste Veränderung zeigte das vorzugsweise aus Holz- und Strohzellstoff bestehende Papier Nr. 4, bei welchem selbst die schwachen Schriftzüge ausliefen. — Bei späteren im Anfang der 90er Jahre ausgeführten Versuchen wurde die Belichtungsdauer wesentlich verlängert und ausser harzgeleimten Papieren auch thierisch geleimte und doppelt geleimte Papiere zur Beobachtung herangezogen. Eine Sorte Papier wurde hierzu besonders geleimt, indem eine gänzlich ungeleimte Probe Kupferdruckpapier mit einer Lösung von Colophonium in Aether getränkt und so leimfest gemacht wurde; dieses Papier enthielt also nur freies Harz als leimenden Bestandtheil. Die Stoffzusammensetzung der Papiere war verschieden; theils waren sie aus reinen Lumpen, theils aus Lumpen, Holzzellstoff und Holzschliff, theils nur aus Holzzellstoff hergestellt. Die Wirkung einer etwa zweijährigen Belichtung war bei allen insofern die gleiche, als die Leimung durchweg zerstört wurde; der Grad der Zerstörung war bei den verschiedenen Sorten verschieden; am stärksten zeigte er sich bei der mit ätherischer Harzlösung geleimten Sorte, bei welcher schon nach einmonatiger Belichtung, noch dazu während des Monats Januar, die Leimfestigkeit so weit aufgehoben war, dass die Schriftzüge ausliefen und durchschlugen. Bemerkenswerth ist, dass auch die rein thierisch geleimten Papiere ihre Leimsicherheit gänzlich eingebüsst hatten; die Schriftzüge liefen wolkenartig aus und schlugen durch. — Auf eine Eigenschaft des Harzes wird hier noch hingewiesen, die vielleicht bei der Entleimung eine Rolle spielt; setzt man ein Stück Colophonium oder eine mit einer Schicht Harz (mit Hilfe einer alkoholischen Harzlösung) überzogene Glasplatte längere Zeit dem directen Sonnenlicht aus, so wird die glasige Oberfläche bald trübe und zeigt zahlreiche Risse und Sprünge. Sollte eine solche Veränderung der Harztheilchen, die ja im Papier vermuthlich ebenso vor sich gehen wird, bei den besprochenen Vorgängen vielleicht eine Rolle spielen, indem die feinen Risse in den Harztheilchen der Tinte einen Durchgang gestatten? Eine fernere Wirkung des Lichtes auf das im Papier vorhandene Harz, welche bisher noch nicht beobachtet wurde, ist die, dass das Harz in eine unlösliche Form übergeht. Während man aus unbelichtetem harzgeleimten Papier durch Behandlung mit Alkohol mit Leichtigkeit Harz ausziehen kann, konnte dies bei den 2 Jahre lang belichteten Proben nicht mehr geschehen. Einige Tropfen Aether, die bei den ursprünglichen

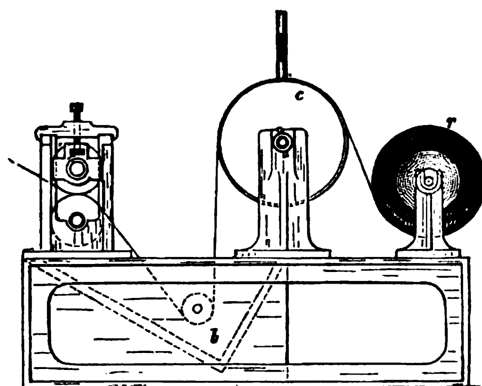
Proben nach dem Verdunsten einen deutlichen Harzrand zeigten (es ist dies der einfachste Nachweis von Harz im Papier), hinterliessen bei der gleichen Behandlung auf dem belichteten Papier nicht die geringste Spur eines solchen, nicht einmal bei dem mit sehr viel Harz präparirtem Kupferdruckpapier, bei welchem die Aethertropfen vorher einen dicken, klebrigen Rand von Harz erzeugt hatten. — Da thierisch geleimte Papiersorten an den nicht belichteten Stellen entleimt wurden, so müssen hier also noch andere als blosse Lichtwirkungen in Frage kommen; die nächstliegende Erklärung dürfte wohl die sein, dass durch den Wechsel der Temperatur und von feuchter und trockener Luft Risse in der feinen Leimhaut entstehen, die der Tinte den Durchtritt gestatten.

Beständigkeit von Zellstoffpapieren. Nach P. Klemm (Papierzg. 1896, 630) gibt es auch dauerhaften Zellstoff, der sich nicht erheblich verändert, und es gibt solchen, der sich zu Ungunsten verändert. Zellstoff ist heute ein sehr weiter Begriff geworden, und es ist ebenso wenig gerechtfertigt, allen Zellstoff für einen minderwerthigen Faserstoff zu erklären, weil es nicht dauerhaften Zellstoff gibt, wie es ungerechtfertigt sein würde, über die Lumpenfasern den Stab zu brechen, nachdem festgestellt ist, dass es auch reine Lumpenpapiere gibt, die im Laufe der Zeit an Festigkeit verlieren.

Zum Geschmeidigmachen von Papier wird nach O. Tietze (D. R. P. Nr. 89 276) Ricinusöl oder ein Gemisch desselben mit anderen Fetten und Oelen und eine kleine Menge Harz vollständig verseift und das Product mit Wasser verdünnt. In diese Lösung wird das Papier getaucht bezw. mit ihr bestrichen und dann getrocknet.

Tränken von Pergamentpapier mit Glycerin u. dgl. Nach J. Sattler (D. R. P. Nr. 85 484) wird das auf der Rolle *r* befindliche feuchte Papier über einen erhitzten Cylinder *c* (Fig. 201) geführt, welcher einen Theil der Feuchtigkeit des Papiers zum Verdunsten bringt und das Papier erwärmt, wodurch es befähigt wird, das in dem Behälter *b* befindliche Glycerin besser aufzunehmen.

Fig. 201.



Zur Herstellung von dehnbarem Papier wird nach F. Nonnenmacher (D. R. P. Nr. 86 688) sowohl Halbstoff als auch Papierstoff von etwa 6 mm Faserlänge mit einem alaunfreien

Fettharzleim, bestehend aus Wachs, Terpentin, thierischem Fett, Soda, Kalk, Oel, Silberglätte und Wasser auf gewöhnliche Art zu Papier verarbeitet.

Herstellung von wasser- und fettdichtem Papier. Die Chemische Fabrik auf Actien (vorm. Schering) (D. R. P. Nr. 86 938) tränkt Papier, welches Hydrocellulose enthält (Pergamentpapier), mit einer Lösung von Pyroxylin in Essigäther, Aetheralkohol, Methylalkohol oder Aceton und Alkohol. Sehr starkes, anfangs schwer durchdringliches Papier behandelt man vorher mit einer 3- bis 5proc. Lösung von Kupferoxydammoniak, was die Wirkung der Pyroxylinlösung unterstützt. Das so behandelte Papier soll zu photographischen Zwecken und zum Verpacken, z. B. von Butter und Margarine und von Munition, dienen.

Um Papier auch nach dem Aufbringen von Klebstoff biegsam zu erhalten, wird nach G. Lemke (D. R. P. Nr. 87 458) der Klebstoff nicht gleichmässig, sondern in von einander getrennten Theilchen körnerartig aufgetragen. Zum Auftragen auf das Papier dient eine mit kleinen Vertiefungen auf der Oberfläche versehene Auftragwalze, auf welche der Klebstoff derart aufgebracht wird, dass nur die Vertiefungen mit demselben angefüllt werden.

Zum Färben von Papierbahnen mit erdigen Farben gleichzeitig auf beiden Seiten wird nach A. Koebig (D. R. P. Nr. 89 275) die Papierbahn nach dem Auftragen der Farbe senkrecht aufwärts zwischen zwei sich hin- und herbewegenden Bürsten hindurchgeführt, die in der Horizontalen unter Druck mit gleicher Geschwindigkeit und gleicher Weglänge in entgegengesetztem Sinne bewegt werden. — Färben von Papier in Rollen nach E. Mahn (D. R. P. Nr. 86 039).

Zur Herstellung abwaschbarer Tapeten wird nach Hochstätter & Söhne (D. R. P. Nr. 86 812) als Farbenbindemittel eine Mischung von Leimlösung mit Leinöl verwendet, welches in der Kälte mit Kaliumchlorat und Borsäure behandelt ist. 20 k Leinöl mischt man mit 1 k chlorsaurem Kali und 1 k Borsäure und lässt das Gemisch etwa 8 Tage stehen, wobei eine Oxydation des Leinöls stattfindet und in Folge der Wirkung des sich bildenden borsauren Kalis eine Emulsion des Leinöls entsteht. Das oxydirte Leinöl wird mit einer Lösung von Harz in Terpentinöl versetzt und mit Leimlösung und darauf mit den zum Bedrucken der Tapeten dienenden Farben gemischt.

Tapetendruckmaschine von W. H. Waldron (D. R. P. Nr. 86 256). — Ueberziehen von Papier mit Flüssigkeiten nach M. Burchard (D. R. P. Nr. 86 505).

Papierfärberei bespricht M. Last (Färbz. 1896, 377); hier möge nur die Färbung in der Masse mit Theerfarbstoffen angeführt werden. Die mit Harzseife und Farbstofflösung versetzte Papiermasse wird mit einer Lösung von Tannin und essigsaurem Natron oder Soda bis zur vollständigen Ausscheidung des Farbstoffes versetzt, wozu etwa 3 bis 4 Proc. (berechnet auf das Gewicht der trockenen Papiermasse) Tannin und ebensoviel essigsaures Natron bezw. Soda erforderlich sind. Die

letzteren Zusätze haben den Zweck, die bei der Bindung des Farbstoffes an den Gerbstoff frei werdende Säure zu neutralisiren und so die Fällung zu erleichtern. Die Harzseife wird durch Verseifen von Colophonium hergestellt. Sie bezweckt die Leimung des Papiers, zum Theil aber auch die Bindung des Farbstoffes, indem sie im Stande ist, die basischen Farbstoffe in harzsaure Farbbasen überzuführen. Ein Ueberschuss von Tannin ist zu vermeiden. Von den basischen Farbstoffen werden in der Papierfärberei vielfach verwendet für:

Roth: Fuchsin, Safranin;
Orange: Chrysoïdin;
Gelb: Auramin, Thioflavin T, Acridingelb;
Grün: Brillantgrün, Malachitgrün;
Blau: Methylenblau, Neumethylenblau, Victoriablau, Nilblau, Mischungen aus Brillantgrün und Methylviolett;
Violett: Methylviolett, Cresylechtviolett;
Braun: Bismarckbraun, Manchesterbraun;
Schwarz: Juteschwarz, Kohlschwarz, d. h. Mischungen aus verschiedenen basischen Farbstoffen.

Es ist möglich, die Fixirung der basischen Farbstoffe mit Hilfe von schwefelsaurer Thonerde zu bewirken. Die in der Harzseife enthaltene Abietinsäure liefert ein voluminöses Thonerdesalz, das den Abietinsäurefarbstofflack bei der Fällung mitreisst und fixirt. — Beim Färben mit sauren Farbstoffen in der Masse geschieht die Fixirung des Farbstoffes ganz allgemein mit schwefelsaurer Thonerde. Beim Zusatz dieses Salzes zu der mit Harzseife versetzten Papiermasse fällt ein Gemisch von abietinsaurer Thonerde und dem Thonerdesalz der Farbstoffsäure aus. Das harzsaure Salz besorgt die gleichmässige Vertheilung des Farbstofflackes und zugleich die Leimung der losen Papiermasse. Man kann also nicht so sehr von einem directen Färben der Papiermasse mit sauren Farbstoffen, als vielmehr nur von einer mittels Thonerdebeize fixirten Färbung sprechen. Dabei spielt die Harzseife eine wichtige Rolle, denn die sauren Farbstoffe würden mit schwefelsaurer Thonerde nicht genügend fixirt werden. Von den sauren Farbstoffen eignen sich vornehmlich für die Papierfärberei:

Roth und Rosa: Croceïne, Ponceaux, Eosine, Erythrosine, Phloxine, Rose bengale;
Orange: Mandarin, Croceïnorange;
Gelb: Metanilgelb, Tropäolin OO, Chinolingelb;
Blau und Violett: Alkaliblau, Wasserblau (oder ein Gemenge dieser beiden), Echtblau;
Braun: Säurebraun.

Schwer lösliche Farbstoffe, wie z. B. Roccellin, Citronin, sind von dieser Verwendung ausgeschlossen. Bei der Auswahl ist auch auf gutes Egalisirungsvermögen zu sehen. Mit Brillantschwarz z. B. lässt sich nicht leicht ein egales Schwarz erzielen, wohl aber mit Naphtylaminschwarz. — Zum Färben mit directen Baumwollfarbstoffen in der Masse werden die directen Baumwollfarbstoffe, welche schwachsauren Charakter zeigen, in der Papierfärberei nach der gleichen Methode wie die Woll-

farbstoffe angewendet. Sie liefern meist sehr intensive, aber minder lebhafte Färbungen, deren Lichtechtheit zum Theil sehr gut ist. Sehr brauchbar sind:

Gelb und Orange: Directgelb, Mikadoorange, Diamingoldgelb, Chrysamin;
Rosa und Roth: Erika, Benzopurpurin, Diaminscharlach;
Grün: Diamingrün, Columbiagrün;
Blau und Violett: Chicagoblau, Diaminblau, Diaminviolett;
Braun: Congobraun, Diaminbraun.

Die Lichtechtheit der Papierfärbungen ist im Allgemeinen geringer als die der mit den gleichen Farbstoffen hergestellten Färbungen auf der Baumwoll- oder Wollfaser. Dies hängt wohl mit der leichten Zersetzlichkeit der Papiermasse zusammen. Im Folgenden soll eine Zusammenstellung über die Lichtechtheit einiger häufig gebrauchter Papierfarbstoffe gegeben werden.

Roth: Fuchsin ist, wie in der Textilfärberei, sehr lichtunecht, es verblasst nach kurzer Zeit vollkommen. Safranin erweist sich als lichtechter. Diaminscharlach und ähnliche substantive Farbstoffe sind minder lichtecht. Gut lichtechte rothe und Rosafärbungen liefern die Croceïne.

Gelb: Metanilgelb, Tropäolin OO sind ziemlich schlecht lichtecht, bedeutend besser ist Directgelb.

Orange: Chrysoïdin ist minder lichtecht; bedeutend besser sind: Mikadoorange, Diaminorange.

Blau: Für lebhafte Blau's kommen vor Allem Methylenblau, Neumethylenblau und Meldola's Blau in Betracht, die hervorragend lichtecht sind und in dieser Beziehung Berlinerblau weit übertreffen. Wasserblau ist sehr schlecht lichtecht, Alkaliblau etwas besser. Victoriablau ist sehr schlecht im Licht. Für dunkles Blau eignen sich besonders Echtblau, Indoïn, Methylindon.

Violett: Sehr gut lichtecht: Neutralviolett. Recht gut lichtecht: Diaminviolett; minder gut: Rhoduline, Tanninheliotrop.

Schwarz: Naphtylaminschwarz und Brillantschwarz, beide gut lichtecht; auch mit directen Farbstoffen, 3.6. Diamintiefschwarz OO, Oxydiaminschwarz N lassen sich sehr lichtechte Färbungen erzielen.

Giftigkeit arsenhaltiger Tapeten. Nach Versuchen von O. Emmerling (Ber. deutsch. 1896, 2728) ist die Annahme, dass Mikroorganismen aus arsenhaltigen Tapeten Arsenwasserstoff entwickeln, sehr unwahrscheinlich. Vorgekommene Vergiftungserscheinungen sind jedenfalls auf Verstäubung zurückzuführen.

Papierprüfung. Zum Nachweis der Holzzellstoffe im Papier empfiehlt P. Klemm (Papierzg. 1896, 1417) schwefelsaures Rosanilin. Man löst den Farbstoff in schwach mit Alkohol versetztem Wasser bis zur Sättigung und fügt eine geringe Menge von Schwefelsäure hinzu. Bei der concentrirten, mit 2 Proc. Alkohol versetzten Wasserlösung ist dann die genügende Menge Schwefelsäure zugesetzt, wenn die ursprünglich carminrothe Farbe einen violetten Schimmer angenommen hat. Bringt man Zellstofffasern in die Lösung, so färbt sich: 1. Ungebleichter Sulfitzellstoff tief violettroth; dieser ist deshalb leicht und mit voller Sicherheit mit freiem Auge, sowie mikroskopisch zu erkennen. 2. Gebleichter Sulfitzellsoff nimmt dagegen eine weniger intensive, weniger ins Violett spielende rothe Farbe an. 3. Ungebleichter

Natronzellstoff färbt sich durchschnittlich noch etwas weniger intensiv wie gebleichter Sulfitzellstoff. 4. Gebleichter Natronzellstoff erhält nur einen schwach röthlichen Schimmer; unter dem Mikroskop erscheinen die Sommerholzfasern meist vollständig farblos, nur die Herbstholzfasern färben sich manchmal ein wenig, sowie die Reste der etwa noch vorhandenen Markstrahlzellen. (Vgl. auch Papierzg. 1896, 1615.)

Schreibpapiere des Papierkleinhandels sind nach W. Herzberg (Papierzg. 1896, 2) sehr oft minderwerthig.

Löschpapier. Nach O. Winkler (Papierzg. 1896, 1548) soll eine Saughöhe von 6 cm verlangt werden. — G. Lauboeck (M. Wien. 1896, 301) zeigt, dass im Allgemeinen die Saugfähigkeit mit steigendem Aschengehalt abnimmt.

Löschpapierprüfung. Nach W. Herzberg (M. Berlin. 1896, 46) ist der Aschengehalt vom Löschpapier für die Beurtheilung der Saugfähigkeit nicht maassgebend. Untersuchte Proben nahmen 74 bis 309 Proc. Wasser auf und zeigten eine Saughöhe von 18 bis 142 mm.

Papiernormalien für Oesterreich bespricht G. Lauboeck (M. Wien. 1896, 231).

Papierproben zur mikroskopischen Prüfung bespricht W. Herzberg (M. Berlin. 1896, 37). Er empfiehlt folgendes Verfahren der Versuchsanstalt für kleine Proben. Ein Papierstreifen von etwa 10 mm Breite und 40 mm Länge wird in einem Probirgläschen mit 3 bis 4 cc etwa 1 proc. Aetznatronlösung übergossen und das Ganze aufgekocht, wobei man in den meisten Fällen schon hierdurch einen klumpigen Papierbrei erhält; man kühlt das Probirglas durch Eintauchen in kaltes Wasser etwas ab, verschliesst die Oeffnung des Glases mit dem Daumen und schüttelt den breiigen Inhalt kräftig durch; ein mehrmaliges Schütteln genügt, um ihn völlig zu zertheilen und sämmtliche Faserklumpen in einzelne Fasern zu zerlegen. Den Inhalt des Probirglases giesst man dann auf ein kleines Stück feines Maschinensieb, in das man in der Mitte mit dem Daumen eine kleine Vertiefung gedrückt hat; nach dem Ablaufen der Kochlauge übergiesst man den Brei noch ein- bis zweimal mit Wasser, um die grösste Menge der anhaftenden Lauge zu entfernen, und benutzt ihn dann ohne Weiteres zur Herstellung der Präparate.

Lagerung der Fasern im Papier untersuchte M. Schubert (Papierzg. 1896, 389).

Neue Bücher.

H. Behrens: Anleitung zur mikrochemischen Analyse der wichtigsten organischen Verbindungen. 2. Heft: die wichtigsten Faserstoffe. (Hamburg, L. Voss.) Pr. 5 Mk.

Auf 106 Seiten beschreibt der Verf. die Untersuchung der Gespinnstfasern und Papierfasern, bezw. die Untersuchung von Geweben und Papier. Erläutert wird die Darstellung der mikroskopischen Untersuchungsverfahren durch recht gute Abbildungen. Das Buch kann besonders allen Handelslaboratorien bestens empfohlen werden.

L. David: Rathgeber für Anfänger im Photographiren. 4. Aufl. (Halle a. S., W. Knapp.) Pr. 1,50 Mk.

Die rasch aufeinanderfolgenden Neuauflagen bestätigen die praktische Brauchbarkeit dieses kleinen Rathgebers.

J. M. Eder: Jahrbuch der Photographie und Reproductionstechnik für das Jahr 1896. (Halle a. S., W. Knapp.) Pr. 8 Mk.

Das Jahrbuch ist — wie immer — sehr lehrreich und jedem Freund der Photographie bestens zu empfehlen. Die beigefügten Photographien und Farbendrucke sind sehr schön.

A. Miethe: Lehrbuch der praktischen Photographie. (Halle a. S., W. Knapp.) Pr. 10 Mk.

Das Buch ist bestimmt, dem berufsmässigen Photographen als zuverlässige Stütze zu dienen, dem fortgeschrittenen Photographen als Nachschlagebuch. Diesen Zwecken entspricht das Buch recht gut.

A. Miethe u. F. Stolze: Photographischer Notizkalender. (Halle, W. Knapp.) Pr. 1,50 Mk.

Der Kalender enthält eine ganze Anzahl praktischer Notizen, Tabellen u. dgl., welche für den Photographen nützlich sind.

IX. Gruppe.

Sonstige organisch-chemische Gewerbe.

Fette und Schmiermittel.

Fettschmelzapparat. Nach J. Haas (D. R. P. Nr. 86 201) fördert ein Hebewerk E (Fig. 202 und 203) das Schmelzgut zur Zerkleinerungsmaschine S, von welcher es in die Rinne R geschoben wird. Diese Rinne R ist heizbar, entweder dadurch, dass sie doppelwandig hergestellt ist und zwischen die Wandungen das Heizmittel in Gas- oder flüssiger Form eingeleitet wird, oder dadurch, dass Heizröhren r innen oder aussen oder aussen und innen zugleich am Rinnenmantel entlang geführt sind. Die selbstthätige Bewegung des Schmelzgutes in dieser Rinne wird entweder durch geneigtes Lagern derselben erzielt oder durch Anordnen einer Transportvorrichtung, z. B. einer Transportschnecke T, oder durch eine endlose, mit Krücken besetzte Kette. Bei Anwendung einer Tranportschnecke T kann dieselbe selbst wieder durch ihre Rohrwelle, durch Einleiten von Dampf, Heisswasser o. dgl. zum Erwärmen eingerichtet sein.

Fig. 202.

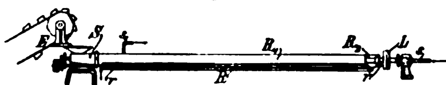
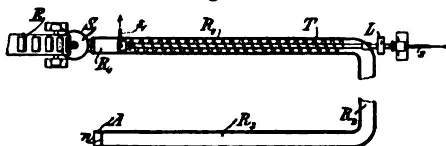


Fig. 203.

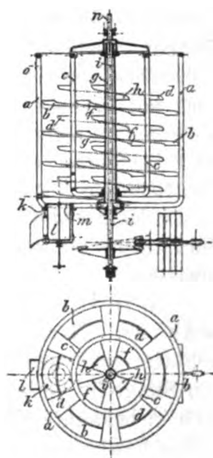


Das Schmelzgut, z. B. Speck, wird vom Elevator E in den Trichter der Zerkleinerungsmaschine S geworfen, welche dasselbe zerschneidet und in die erhitzte Rinne R schiebt. Bei dem in Fig. 202 und 203 dargestellten Falle ist der erste Theil derselben, R', wagerecht geführt, kann aber auch geneigt angeordnet sein. Die in demselben angeordnete Schnecke T, welche durch Riemenscheiben L in Umdrehung versetzt wird, bewegt das Schmelzgut gegen das Rinnenende. Die Erwärmung der Rinne R bez. das Einleiten des Heizmittels geschieht vom Rinnenende A gegen die Zerkleinerungsmaschine zu, so dass das von

derselben austretende Schmelzgut bei seinem Weiterbewegen in der Rinne immer auf höher erhitzte Rinnentheile trifft und das flüssige Fett an der höchst erwärmten Stelle *A* abgeleitet wird. Durch den am Rinnenende *A* angeordneten Schieber *n* ist der Abfluss des flüssigen Fettes in in das Sammelgefäss, dem Nachschub durch die Zerkleinerungsmaschine *S* entsprechend, zu regeln. Die Rinne *R* kann geneigt im Zickzack, in Spiral- oder Schraubenwindungen geführt sein.

Talgschmelzapparat. Otte's Eisenwerk (D. R. P. Nr. 86 564) empfiehlt einen aufrechtstehenden, mit durch Wasser heizbarem Mantel versehenen, am oberen Theile durch Klappen verschliessbaren Cylinder *a* (Fig. 204), auf dessen innerer Mantelfläche eine durchbrochene Schraubenfläche *b* befestigt ist. Ein zweiter, gleichfalls mit durch heizbarem Mantel versehener und durch Klappen verschliessbarer Cylinder *c* trägt auf der äusseren und inneren Mantelfläche durchbrochene Schraubenflügel *d* und *f*; um eine durch die Mitte der Cylinder geführte hohle Säule *g* läuft gleichfalls eine durchbrochene Schraubenfläche *h*. Der äussere Cylinder sowie die Säulen stehen fest, während der innere Cylinder mittels einer durch die hohle Säule geführten Welle *i* in Umdrehung versetzt werden kann, wobei die einzelnen Schraubenflächen durch einander hinstreichen und ein stetiges Bewegen der ganzen Masse bewirken. Am Boden besitzt der Cylinder *a* eine Oeffnung *k*, unter welcher sich der Talgsammler *l* befindet. Letzterer ist gegen den Cylinder durch ein Sieb *m* geschlossen, welches auf einer durch Handrad verstellbaren Spindel angeordnet ist, um behufs Entfernung der Grieben aus dem Cylinder gesenkt werden zu können. Der zerschnittene Talg wird dem oberen Theile des Apparates zugeführt. Darauf lässt man durch das Rohr *n* heisses Wasser in den Kopf der Säule strömen, von wo es durch Rohrstutzen nach dem Mantel des inneren Cylinders fliesst und diesen, sowie die auf ihm befestigten Schraubenflächen erwärmt, um aus dem unteren Theil durch die Säule in den Mantel des äusseren Cylinders zu treten, diesen mit seinen Schraubenflächen zu erwärmen und abgekühlt den Mantel bei *o* zu verlassen. Gleichzeitig wird der innere Cylinder in langsame Umdrehung versetzt und hierdurch eine vollständig gleichmässige Erwärmung erzielt, da kein Theil des Inhaltes stehen bleiben kann, vielmehr die steigenden Flügel gehoben und stets mit einer der gewärmten Flächen in Berührung gebracht wird. Ist die Schmelztemperatur erreicht, so sinkt der geschmolzene Talg abwärts und gelangt durch das Sieb in den Talgsammler, von wo er durch geeignete Vorrichtungen abgelassen werden kann. Nach Beendigung des Schmelzprocesses schraubt man das Sieb herunter, worauf der unterste Schrauben-

Fig. 204.



flügel die Grieben nach der Oeffnung *k* schiebt, so dass sie aus dem geöffneten Talgsammler herausfallen oder leicht herausgenommen werden können.

Filtrirvorrichtung für Oel mit einer Anzahl über einander angeordneter Filterflächen von J. Tong und J. R. Wood (D. R. P. Nr. 83 907) ist dadurch gekennzeichnet, dass sämmtliche oder einige der Filterflächen von Fussrinnen umgeben und von Glocken überdeckt sind, welche letztere in die Rinnen tauchend das Oel zwingen, zunächst abwärts und dann aufwärts sich zu bewegen und dabei die gröberen Verunreinigungen in den Rinnen abzusetzen.

Vorfilter für Ammoniaköl u. dgl. von Gerhardt & Cp. (D. R. P. Nr. 90 044) ist dadurch gekennzeichnet, dass ein aus einer trichterförmig nach unten ausgebreiteten, aus feiner Drahtgaze o. dgl. gefertigten Entgasungsglocke und einem aus demselben Stoffe gefertigten Becken bestehender Entgasungsapparat und das unter demselben angebrachte, aus einer Haube mit an ihrer Unterseite befestigten, gelochten und mit Filtrirmaterial umwickelten Rohrstutzen bestehende eigentliche Vorfilter derartig um ein Rohr angeordnet sind, dass das durch die Glocke und das Becken entgaste Oel auf die Haube und von dieser auf den Boden des Behälters fliesst, sich dort sammelt und dann durch die Rohrstutzen in die Haube eintritt, von wo das Oel nach unten durch das Rohr in das Hauptfilter abfliesst, während das Gas durch dieses Rohr nach oben abströmt.

Wiedergewinnung des Schmieröles aus dem Bilgenwasser. Nach V. Camiz und A. Bettoni (D. R. P. Nr. 89 029) schüttet man das Bilgenwasser in ein hohes, unten mit der See durch ein Steigrohr verbundenes Gefäss (Vorscheider) oben ein, in welchem es sich in bekannter Weise mit verzögerter Geschwindigkeit von oben nach unten bewegt, so dass die Oeltröpfchen und Luftbläschen dem Auftriebe Folge leisten können. Die sich sammelnde rohe Oelschicht, eine schmutzige Emulsion, die bis zu $^2/_3$ Oel enthält, tritt in ein aufgesetztes Gefäss (Sammler), in dessen oberen Theil die ausgeschiedene Luft, welche sich, sobald ihr Druck eine gewisse Grenze überschreitet, selbstthätig durch ein Ventil nach aussen entleert. Die Emulsion dagegen tritt in einen Behälter (Wasserscheider) über, in welchem sie der bekannten Einwirkung von Wärme behufs Zusammenfliessens der Oeltröpfchen unterzogen wird, wodurch sich die Emulsion in eine aus zwar noch mit festen Theilchen verunreinigtem, aber wasserfreiem Oel bestehende klare obere und eine untere, aus Schmutzwasser bestehende Schicht scheidet. Das Oel tritt nunmehr in ein Filter, welches vorzugsweise aus einem an einen der Condensatoren angeschlossenen Saugfilter besteht. Das austretende Filtrat ist reines klares Oel, das sofort wieder zur Schmierung benutzt werden kann.

Abscheidung des Schmieröles aus Condenswasser. Nach Angabe der Maschinenfabrik Grevenbroich (D. R. P. Nr. 90 116) gelingt es, bereits durch eine ganz dünne Filterschicht die

Scheidung des Schmieröles vom Condenswasser vollkommen zu gestalten, sofern einerseits diese Filterschicht mit so engen Zwischenräumen ihrer Theilchen ausgestattet ist, dass es grösserer Beweglichkeit seitens der Flüssigkeitstheilchen bedarf, um sich hindurchzudrängen, und andererseits der Druck, unter welchem sich die Filtrirarbeit vollzieht, so begrenzt wird, dass er die im Verhältniss zum Wasser träge Beweglichkeit der Oelmolecüle möglichst bestehen lässt. Derartige filtrirende Schichten erhält man durch Bedecken einer durchlässigen Unterlage mit fein zertheilten mineralischen Stoffen, selbstverständlich solchen, welche indifferent gegen Wasser und Oel sich verhalten. Am zweckmässigsten bildet man die Filterschicht durch auf chemischem Wege erzeugte Niederschläge, indem man diese dünn aufschlämmt und so lange Aufgeschlämmtes durch die Unterlage filtriren lässt, bis diese einen Belag von genügender Dicke erhalten hat. Als solches mineralische Mittel kann man auch die Bodensätze aus durch chemische Mittel gereinigtem Wasser benutzen, sofern ein beeinträchtigender Gehalt von organischer Substanz nicht vorhanden ist. Als besonders fördernd hat sich eine mehr flockige Beschaffenheit des Filtermaterials erwiesen, welche sich leicht durch Ausfällen bekannter Salze aus ihren Lösungen erzielen lässt und z. B. dem auch in Bezug auf die Kostenfrage für den vorliegenden Zweck sehr vortheilhaften Kalkschlamm des Kesselwassers eigen ist. In allen Fällen kann man die Filterschicht in einer besonderen Operation innerhalb oder ausserhalb des Apparates bilden; man wird ihre Bildung aber zweckmässig im Apparat selbst als Vorstufe der eigentlichen Filtration bewirken, indem man in den Anfangsportionen des zu filtrirenden Condenswassers das Mittel (z. B. den genannten Kalkschlamm) aufschlämmt, oder es durch die Fällung der Kesselsteinbildner in dem Ersatzwasser, das man dem Apparat zeitweise oder continuirlich zuführt, einbringt. Die Dicke der Filterschicht braucht 30 mm nicht zu überschreiten, in vielen Fällen genügt schon eine Stärke bis zu 3 mm. Der zulässige Druck bei der Filtration wird durch Versuch bestimmt, indem man denjenigen Druck feststellt, unter welchem abgeschiedenes Oel beginnt, mit durch das Filter zu gehen. Als Filtrirapparate genügen zwar Beutelfilter, doch ist die Benutzung von Filterpressen vorzuziehen, weil dieselben den Vortheil bieten, dass ihre Filterplatten sich mit dem aufgeschlemmten oder zuvor ausgefällten Mittel ganz gleichmässig überziehen.

Gewinnung von Oel aus Gemischen mit Thon, Sand u. dgl. Nach Floating Metal Comp. (D. R. P. Nr. 90 143) wird die Masse mit Wasser gemischt, durchgerührt und die so gebildete Mischung der Wirkung eines Luft- oder Gasstromes unterworfen; die an die Oberfläche der Flüssigkeit emporsteigenden Oelkörperchen werden abgeschäumt, abgezogen oder in anderer bekannter und geeigneter Weise entfernt. Zur Ausführung des Verfahrens kann ein Apparat benutzt werden, welcher aus einem im Querschnitt V-förmigen Gefäss besteht, in welches die öl- oder fetthaltige, fein zertheilte, mit überreichlichen

Mengen Wasser gemischte Masse eingeführt wird. Am Boden dieses Gefässes wird dann mittels eines Rohres und Vertheilers Druckluft eingelassen, deren Spannung jedoch nur so gross zu sein braucht, dass sie den Druck der Wassersäule im Gefäss überwindet. Die Einführung der Luft kann gleichzeitig mit der Einführung der mit Wasser gemischten ölhaltigen Substanz oder dann geschehen, wenn das Gefäss in genügender Höhe mit genannter Mischung gefüllt ist. In jedem Falle wird die Einführung der Luft fortgesetzt, bis sämmtliches vorhandene Oel oder Fett im Gefäss an die Oberfläche des Wassers emporgestiegen ist.

Zur Herstellung von Schmierstiften werden nach Trummler & Burkard (D. R. P. Nr. 89 626) 500 g fein gemahlener Graphit mit 500 g Knochenöl gemischt und dann unter Luftabschluss geglüht und die Masse dann nach dem Erkalten in einem Mörser wieder fein gestossen. Dieses Ausglühen hat den Zweck, durch die Einwirkung des Knochenöles bezw. der entstehenden Asche auf den Graphit diesen geschmeidiger und für den Zusammenhalt der später beizumischenden Stoffe geeigneter zu machen. Ohne diese Vorbehandlung vereinigt sich der Graphit nicht in genügender Weise mit den später beizufügenden Stoffen und zeigt auch zusammengeknetet nicht die genügende Porosität, um diese aufzunehmen. Es werden nun 500 g Stearin, 50 g reines Bienenwachs, 20 g Ceresin und 20 g Vaselineöl in der Hitze zusammengeschmolzen und diese Masse wird in erhitztem Zustande mit dem wie oben vorbereiteten Graphit zu einem steifen Brei zusammengerührt. Nach dem Erkalten bildet dieser eine feste Masse, welche zerschnitten werden kann, jedoch zweckmässig vor dem Erkalten schon in Formen gegossen wird. Die Beimischung des Bienenwachses erfolgt namentlich, um die Masse anhaftender zu machen; wird dasselbe weggelassen, so streicht sich die Masse nicht an Metallflächen ab. Das Ceresin dient dazu, der Masse etwas mehr Zähigkeit zu geben, die das Stearin allein nicht haben würde, während das Vaselin rein als Schmierstoff dient, der sich gut mit den übrigen Stoffen vermischt und mit ihnen zusammen seine Schmierfähigkeit behält.

Zur Herstellung von hellem Wollfett wird nach W. Kleemann (D. R. P. Nr. 86 707) Wollfettbenzinlösung mit 3 bis 4 Proc. der im Benzin enthaltenen Fettmenge syrupöser Phosphorsäure versetzt, gut durchgeschüttelt und erhitzt. Die Lösung kann auch vor dem Zusatz von Phosphorsäure schon erhitzt sein. Nach und nach färbt sich die Wollfettlösung immer dunkler, bis nach etwa ein- bis zweistündigem Erhitzen unter Ausscheidung eines fest an den Wandungen haftenden braunschwarzen pechartigen Niederschlages sich die Lösung zu klären beginnt und schliesslich hell weingelb wird. Man hört nun auf zu erhitzen, lässt noch einige Zeit ruhig stehen und kann nun die klare weingelbe Lösung glatt von dem festhaftenden Niederschlag abgiessen oder sonstwie entfernen. Zur Entfernung der noch in Spuren in der Wollfettlösung befindlichen Phosphorsäure wird die Lösung noch mit Wasser

gewaschen und kann nach der Trennung von demselben eingedampft werden, wobei ein hellgelbes Fett zurückbleibt.

Olivengährung und Oxydation des Olivenöles. Nach G. Tolomei (Atti Linc. 1896, 122) enthält das Fleisch der Oliven ein Olease genanntes Enzym, welches bei Gegenwart von Sauerstoff die sogenannte Gährung der Oliven hervorruft. Diese bedarf einer oberhalb 35° liegenden Temperatur; daher findet eine nur geringfügige Gährung statt, wenn die Oliven in dünner Schicht dem Luftzuge ausgesetzt sind, und dadurch die bei der Gährung auftretende Wärme immer schnell wieder verloren geht; sind aber die Oliven zusammengehäuft, so findet bald Selbsterhitzung statt, und die Zersetzung schreitet schnell fort. Bei der Einwirkung der Olease auf die Oliven entstehen Kohlensäure, Essigsäure, Oelsäure, Sebacinsäure und andere Fettsäuren; hat deren Menge einen bestimmten Betrag erreicht, so hört die Gährung auf, und daher kann der Sauerstoff mit der Zeit auch bei ungenügender Durchlüftung bis zu den untersten Theilen tiefer Schichten von Oliven gelangen. Die Olease geht auch in das Olivenöl über und bewirkt, dass in diesem Oelsäure und andere Fettsäuren entstehen, und dass das Oel unter Abscheidung gefärbter Massen sich fast völlig entfärbt. Diese Wirkungen der Olease werden durch Belichtung sehr befördert; im Lichte „altert“ ein Olivenöl in ganz kurzer Zeit so stark, wie im Dunkeln erst in Jahren; ist ferner, was durch Ausschütteln mit Wasser leicht zu erreichen ist, die Olease aus dem Oele entfernt, so behält dieses auch bei langer Belichtung völlig seine Farbe bei.

Fette und Oele aus Deutschlands Colonien sind nach O. Warburg (Chem. Rev. 1896, 261) sehr beachtenswerth. Palmkerne und Palmöl liefern Togo, besonders aber Kamerun (jährlich 2 bis 2½ Mill. Mark). Von Kopra führen Neu-Guinea mit dem Bismarckarchipel, sowie die Marschallinseln je etwa 2400 t jährlich aus, Deutsch-Ostafrika hingegen nur 700 bis 800 t, während die Ausfuhrmengen Kameruns und Togos noch sehr gering sind. In letzterem Schutzgebiete hat man neuerdings mit der Cocoscultur begonnen, und mögen daselbst wohl jetzt schon ¼ Mill., meist noch ganz junge Bäume, stehen. In Ostafrika, wo die Cultur schon lange heimisch war, und vor einigen Jahren etwa 1 Mill. Bäume gezählt wurden, die den Eingeborenen gehörten, hat sich seitdem durch neu angelegte Plantagen die Zahl der Bäume wohl schon um ½ Mill. vermehrt. Im Bismarckarchipel sind gleichfalls in den letzten Jahren neue grössere Anpflanzungen gemacht, in allerneuester Zeit auch in Neu-Guinea, im Ganzen sind in diesen beiden Gebieten bisher etwa 100 000 Bäume in Plantagen ausgepflanzt, also eine geringe Zahl im Verhältniss zu den Cocoshainen der Eingeborenen. Auch auf den dicht mit Cocos bestandenen Marschallinseln gibt es jetzt schon einzelne geregeltere Culturen. Im Bismarckarchipel cultivirt man jetzt diese Palmen mit Baumwolle zusammen, nach 7 Jahren wird letztere gekappt und die Palmen geben dann Erträge; man rechnet auf 100 Bäume (1 ha) 1000 bis 1400 k Kopra, so dass der Export in wenigen Jahren da-

selbst um etwa 1000 t steigen dürfte. In keiner unserer Colonien gibt es bisher Fabrikanlagen zur Herstellung von Cocosöl zum Export, wie es z. B. in Ceylon schon der Fall ist, das wenige für den heimischen Verbrauch benöthigte wird in sehr primitiver Weise aus der Kopra durch Pressen erhalten. — Die Erdnüsse bilden in unseren Colonien leider einen recht vernachlässigten Handelsartikel. Trotz des massenhaften Vorkommens dieser Leguminose, die ihre Hülsen in die Erde eingräbt und dort zur Reife bringt, werden nur geringe Mengen ausgeführt. Von Togo werden gelegentlich kleine Mengen, von Kamerun überhaupt nichts exportirt, Deutsch-Ostafrika führt nur aus dem südlichen Bezirke Lindi grössere Mengen aus, während in dem benachbarten Mozambique die Erdnuss einen der wichtigsten Exportartikel bildet (1893 z. B. 125 000 Sack); im Südseeschutzgebiet ist die Erdnuss nicht zu Hause. Bei der grossen Bedeutung dieses Oeles als Speisefett wird man der Erdnuss die allergrösste Aufmerksamkeit schenken müssen. — Von noch geringerer Bedeutung bisher ist die Erderbse oder schwarze Erdnuss (Voandzeia subterranea), gleichfalls eine sich in die Erde eingrabende Hülsenfrucht; es ist dies eine in Afrika heimathberechtigte Pflanze, während die eigentliche Erdnuss ursprünglich aus Amerika stammt. Die Erderbse wird in unseren tropisch afrikanischen Schutzgebieten zwar ziemlich viel als Nahrungsmittel gebaut, aber kaum ausgeführt, und auch aus Mozambique ist die Ausfuhr dieser Oelsaat nur gering. — Sesam hingegen spielt wieder in Mozambique als Ausfuhrartikel eine überaus wichtige Rolle, (etwa 20 000 Sack jährlich) und wird auch aus Deutsch-Ostafrika, speciell aus dem südlichen Theile, in Mengen von etwa 1000 t jährlich ausgeführt. Die westafrikanischen Colonien und das Südseeschutzgebiet exportiren keinen Sesam. Ricinus wäre als werthvolle Oelpflanze im Auge zu behalten, die in Deutsch-Ostafrika, in Togo und Kamerun vielfach im Kleinen angebaut wird, und selbst in Deutsch-Südwestafrika, z. B. am Kuisib, in reichlicher Menge wild vorkommt. Auch die in neuerer Zeit zu technischer Verwendung viel nach Europa kommende, dem Ricinus verwandte Curcas- oder Purgirnuss findet sich in unseren Schutzgebieten, aber bisher in zu geringen Mengen, um für den Export in Betracht zu kommen. — Als sog. Melonensamen kamen vor wenigen Jahren kleinere Posten Kürbissamen aus Togo in den Handel; jetzt hat dieser unbedeutende Export aufgehört. Kürbisgewächse (d. h. Kürbise aller Arten, Gurken und Melonen) sind in unseren afrikanischen Schutzgebieten so verbreitet, dass man die Erwartung hegen kann, dass doch wieder über kurz oder lang die Samen derselben wichtigere Ausfuhrartikel als Oelsaaten bilden werden. — Als Specialitäten aus der Gruppe der Cucurbitaceen seien hervorgehoben erstens die Telfairiasamen, die platten thalerförmigen stark ölhaltigen Samen des sog. Thalerkürbis (Telfairia), der in 2 verschiedenen Arten an der Ost- und Westseite Afrikas cultivirt wird, aber mehr als Nahrungsmittel (Mandelfrucht) denn als Oelpflanze, zweitens die sogen. Narakerne, die mandelartigen Samen eines Dünenkürbis Deutsch-Süd-

westafrikas, die (zusammen mit dem Fruchtfleisch derselben Pflanze) den dortigen Hottentottenstämmen zeitweise als Hauptnahrung dienen und auch massenhaft als sog. butter-pits nach dem Kap exportirt werden, wo sie sowohl den Farbigen als Nahrungsmittel dienen als auch wie Mandeln zu Conditorwaaren benutzt werden. — Die Baumwollsaat beginnt erst jetzt, bei der zunehmenden Baumwollcultur im Bismarckarchipel, etwas Bedeutung zu erlangen, obgleich bei der Entfernung dieses Gebietes die Höhe der Fracht den Export ungünstig beeinflusst; da die Baumwollcultur in den deutschen Gebieten Afrikas noch nicht über das Versuchsstadium heraus ist, so kann auch von dieser Seite auf grössere Mengen Saat nicht gerechnet werden. — Auch die Samen des Baumwollbaumes, die sog. Kapoksamen, kamen versuchsweise von Neu-Guinea nach Deutschland; die Aussicht, dass sich hieraus ein Handelsartikel entwickelt, ist aber nicht bedeutend, da der Baum im Südseeschutzgebiet noch nicht sehr verbreitet ist. Viel eher liesse sich in Kamerun daraus ein Exportartikel machen, wo der Baum (der sog. silk cottontree) überaus häufig ist; es fragt sich aber, ob sich das Pflücken der Kapseln bei der Höhe der Bäume lohnt, da die Samen ja nur klein sind, und die Kapokbaumwolle auch nur sehr wenig werth ist. — Die Guizotia oder Nigersaat, die in Indien und Abyssinien eine gewisse Rolle spielt, wird in unseren Schutzgebieten nirgends cultivirt, dagegen kommt eine dazu gehörige Form namentlich im centralafrikanischen Seeengebiet vielfach vor, und würde deshalb auch in Cultur zweifellos gut gedeihen. — Aehnlich ist es mit der westafrikanischen Polygalasaat (Polygala butyracea), die zwar in Dahome gebaut und exportirt wird, nicht aber in dem benachbarten Togogebiet. — Von Baumfetten ist das Dikafett zu erwähnen, ein bis jetzt sehr unbedeutender Exportartikel. Der Dikabaum (Irvingia gabonensis) findet sich vielfach in Gabun und Kamerun; die gerösteten Samen dienen zur Herstellung des von den Eingeborenen als Nahrungsmittel benutzten Dika-Brotes und der Dika-Butter. Ob sich das mühevolle Pflücken der Früchte lohnt, um daraus Samenfett für die Ausfuhr zu gewinnen, erscheint fraglich. — Die Schibutter, das Samenfett von Butyrospermum Parkii, wird von manchen Gegenden der Guineaküste, sowie vom Niger ausgeführt und kam vor einigen Jahren auch in kleinen Posten von Togo; von den Eingeborenen wird das Fett in vielen Gegenden als Nahrungsmittel benutzt. Da der Baum vielfach im inneren Afrika bis zum Nilquellengebiet hin überaus häufig ist und reichlich trägt, da die grossen rundlichen Samen etwa 40 Proc. eines angenehm riechenden und schmeckenden Fettes enthalten, welches bei gewöhnlicher Temperatur eine butterartige Consistenz besitzt, kaum ranzig wird, und zur Kerzen- und Seifenfabrikation sich gut eignet, so ist eine Vermehrung der Ausfuhr in Zukunft nicht unwahrscheinlich. — Versuchsweise sind von Kamerun auch schon die ölreichen Kerne von Parinariumsamen gekommen; ob es dieselbe Art ist, wie die weiter südlich vorkommende Mobola-Pflaume, deren ölhaltige Kerne als Mabosamen zeitweilig in den Handel gelangen, muss

fraglich bleiben. Bedeutung wird dieser Export wohl kaum erlangen. Auch wilde, sehr fettreiche und stärkefreie Muskatnüsse (der Gattung Pycnanthus) kommen in Kamerun häufig vor und sind aus benachbarten Gegenden, Gabun, Fernando Po, auch schon gelegentlich in den Handel gelangt. Da das Fett derselben eine grosse Menge Myristin enthält, so mag es für manche industrielle Zwecke geeignet sein. — Die meisten Canariumarten haben gleichfalls sehr fettreiche Samen; da sie es aber selbst im malayischen Archipel noch nicht zu einer geregelten Ausfuhr gebracht haben, so ist auch von den Arten Afrikas und Neu-Guineas nicht viel zu erwarten. Das gleiche gilt von den Terminaliaarten. — Viel wichtiger hingegen ist das Mkanifett Ostafrikas, das Samenfett von Stearodendron Stuhlmannii, des erst vor kurzem bekannt gewordenen ostafrikanischen Talgbaumes. Da der Baum in den küstennahen Gebirgen Deutsch-Ostafrikas häufig ist, da schon 4 der über kopfgrossen Früchte 1 bis 1,5 k Fett geben, und letzteres, von talgartiger Consistenz, sich ausgezeichnet zur Kerzenfabrikation eignet, da das Fett endlich auch schon in kleinen Mengen nach Bagamoyo an die Küste kommt, in ganz geringen Mengen wohl auch schon exportirt wird, so dürfte dieser dem Butterbaum Sierra Leones nahe stehenden Pflanze wohl noch eine grössere Zukunft in Aussicht stehen.

Wasserlösliches Spicköl, welches aus England zum Fetten der Wolle eingeführt wurde, hatte nach F. Fuchs u. F. Schiff (Chem. Rev. 1896, 301) folgende Zusammensetzung:

Oleïn	45 Proc.
Olivenöl	7
Cocosnussölseife	1,5
Ammoniak	12,5
Wasser	34

Das Oleïn wird in einem heizbaren Kessel mit der in Wasser vollständig gelösten Cocosseife gemischt, auf 50 bis 60° erwärmt und sodann unter beständigem kräftigen Umrühren mit verdünntem Ammoniak (8°) sehr langsam versetzt. Nachdem man bereits eine grössere, jedoch noch ungenügende Menge Ammoniakwasser zugesetzt hat, gibt man das fette Oel in den Kessel und fährt dann mit dem Eintragen des Ammoniakwassers so lange fort, bis eine Probe mit Wasser in jedem Verhältniss dauernd emulgirbar ist. — Anfangs wurde dasselbe in Wollfabriken stark gebraucht, man verwarf es aber wieder, als man fand, dass die Ausbeute an fertiger Wolle wegen Verdunstung des Wassers und Ammoniaks viel geringer war, als bei Verwendung von Olivenöl.

Bestimmung des spec. Gewichtes bei 100° empfiehlt F. Evers (Pharmzg. 1896, 787); er fand:

	Anzahl der Proben	Spec. Gewichte bei 100°	
Cera alba	5	0,832 bis	0,835
„ flava	6	0,845	0,847
Cetaceum	4	0,839	0,842
Oleum Cacao	4	0,890	0,891

	Anzahl der Proben	Spec. Gewichte bei 100°	
Oleum Nucistae	3	0,901 bis	0,904
Paraffin. sol. D. A. III.	4	0,790	0,792
„ Schmelzpunkt 62° . .	4	0,781	0,786
„ „ 54 bis 55°	2	0,774	0,776
Sebum ovile (selbst ausgelassen)	4	0,889	0,891
Adeps suillus	4	0,891	0,893
Styrax liquidus depurat . . .	11	1,109	1,114
Balsam. Nucistae (selbst bereitet)	2	0,895	0,896
Unguentum Paraffini desgl.	2	0,844	0,846
Vaselina alba (käufliche) . . .	2	0,830	0,832
Carnaubawachs	2	0,797	0,798
Ceresin	3	0,791	0,794
Cera Japonica	3	0,909	0,910
Rindertalg (selbst ausgelassen) .	3	0,890	0,891
Stearinmasse	3	0,860	0,862

Untersuchung der Fette durch Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur. Crismer brachte in eine etwa 9 cm lange und 5 bis 6 mm weite Röhre, welche an einem Ende zugeschmolzen war, einige Tropfen Fett. Dann wird doppelt so viel Alkohol hineingegeben und das offene Ende zugeschmolzen. Wenn mehrere solche Röhren vorbereitet sind, so werden sie paarweise an einem empfindlichen Thermometer so befestigt, dass die obere Schicht der Partie mit dem oberen Theile des Quecksilbers in einer Höhe steht. Die so vorbereiteten Thermometer werden in das, in einem Glasgefässe befindliche Schwefelsäure- oder Glycerinbad so weit eingetaucht, dass nur die Spitzen der Röhren heraussstehen. Wenn das Bad erwärmt wird, wird das Fett flüssig und bildet eine von dem Alkohole getrennte Schicht. Anfangs ist der Meniscus des Fettes gebogen, später wird er immer flacher, endlich nimmt er eine wagrechte Lage an. Nun hebt man das Thermometer aus dem Bade, schwenkt rasch um und bringt es wieder zurück. Wenn nach solchem Zusammenmischen die beiden Flüssigkeiten von einander sich nicht trennen, sondern erst einen Nebel bilden, dann zu einer Flüssigkeit zusammenfliessen, so löscht man die Lampe unter dem Bade aus. In den Röhren bemerkt man bei fortwährendem Umrühren nun erst oben, dann unten eine Nebelbildung, bald fliesst der Nebel zusammen, und an der Stelle, wo früher die Scheidewand war, erscheint ein feiner Streifen. Wenn dieser Streifen ganz deutlich wird, liest man die Temperatur ab, und diese soll die kritische Temperatur sein. (Vgl. J. 1895, 1055.) — A. v. Asboth (Chemzg. 1896, 686) verwendete Alkohol von 0,8332 spec. Gew. und fand:

Substanz	Wird vollständig klar bei °	Fängt an nebelig zu werden bei °	Fängt an eine Schicht zu bilden bei °	Kritische Temperatur bei °
Naturbutter	121	117	114	111,5
„	134	131	119	115
„	134	131	120	115
„	121	120	115	113
„	121	118	115	113
„	119	119	113,5	112

Substanz	Wird vollständig klar bei °	Fängt an nebelig zu werden bei °	Fängt an eine Schicht zu bilden bei °	Kritische Temperatur bei °
Naturbutter	119	117,5	113,5	112
Ganz frische Naturbutter .	124	121	116	115
Kunstbutter aus Wien . .	140	138	135	133,5
„ „ Budapest .	146	144	135	133
Oleomargarine aus Wien .	151	148	144,5	142

Fettuntersuchung. Weiss (Pharmzg. 1896, 268) erhielt in entsprechender Weise bei Verwendung von 5 g Fett, bezw. fetten Oeles, 10 cc Aether von 0,720 spec. Gew. und 10 cc Alkohol von genau 90 Gew.-Proc. folgende kritische Temperaturen für:

Butterfett	15° bis 18°
Leinöl	23,5°
Mohnöl	28,4°
Walrath	31,8°
Mandelöl	32,2°
Leberthran	34,2°
Provenceröl	34,9°
Schweinefett	39°
Rüböl	40°
Rindertalg	42°
Cacaobutter	43°
Gelbes Wachs, entwässert . . .	64° bis 68°
Paraffin, liquid.	66°

Das Butterfett ergab in dieser Mischung keine, durch flüssige Partien bedingte Trübung, sondern es schieden sich bei 18° sogleich einzelne feste Theile aus. Ebenso verhielt sich Wachs bei 68°, so dass die kritischen Temperaturen dieser beiden Stoffe für die angegebene Mischung nicht genau bestimmt werden konnten.

Untersuchung von Fetten durch Bestimmung der kritischen Temperatur. K. Dieterich (Ph. Centrh. 1896, 485) zeigt, dass diese Bestimmung bei Oelen und Fetten selbst als Identitätsreaction eine untergeordnete Bedeutung besitzt, da die Zahlen selbst zu schwankend und vom Alter des Untersuchungsmaterials abhängig sind. Für Verfälschungen ist diese Methode nur in sehr beschränktem Maasse brauchbar, da sie gerade bei werthvollen Stoffen wie Olivenöl, Ricinusöl, Oleum Nucistae, Oleum Jecoris aselli, Oleum Cacao, Oleum Amygdalarum im Stiche lässt und nur dort Unterschiede liefert, wo es sich um minderwerthigere Materialien handelt. Wenn die kritische Temperatur auch zur Untersuchung in zweifelhaften Fällen neben Jodzahl, Schmelzpunkt u. dgl. herangezogen werden kann, so ist sie allein nur in sehr wenig Fällen im Stande, eine Verfälschung nachzuweisen und kann deshalb als eine Verbesserung der augenblicklich gebräuchlichen Methoden nicht bezeichnet werden.

Zur Bestimmung der kritischen Temperatur von Fettsäuren erwärmt K. Dieterich (Ph. Centrh. 1896, 644) 5 g der Probe mit 20 cc einer Mischung von 75 Th. 90proc. Spiritus und 25 Th. Wasser. Er findet:

	Fettsäuren aus:	Ausgangsmaterial:
Adeps suillus	27,5°	39° bis 41,3°
Cacaoöl	35,5°	42° „ 44°
Presstalg	37°	41,6° bis 45°
Sebum bovinum	31,4°	40,6° „ 41,5°
„ ovile	35,3°	40,9° „ 43°
Ol. Amygdalarum gall.	21,6°	33,5°
„ „ D. A. III	17,2°	33,5°
„ Arachidis	25,3°	26°
„ Cocos	nicht bestimmbar	—
„ Cucurbitae	„ „	25°
„ Fagi silvestris	„ „	32,8°
„ Jecoris Aselli alb.	„ „	34,4° bis 36°
„ „ „ citrin.	„ „	28,2°
„ nucum Juglandis	„ „	21,9°
„ Olivarum prov. 00	„ „	35,4°
„ „ 1	„ „	—
„ „ viride den.	„ „	25°
„ „ album	„ „	25,4°
„ Palmarum	27,5°	—
„ Rapae	41,5°	46,7°

Man ist also durch Bestimmung der Jod-Refractometerzahl und kritischen Temperatur sowohl der Fette als der aus ihnen hergestellten Fettsäuren in Stand gesetzt, einen maassgebenden Rückschluss auf die Reinheit derselben zu ziehen und empfiehlt es sich, ausser dem Glycerid selbst stets auch die daraus hergestellten Fettsäuren zur Untersuchung heranzuziehen.

Kalte Verseifung zur Untersuchung von Fetten beschreibt sehr ausführlich R. Henriques (Z. angew. 1896, 221 und 423).

Refractometer- und Jodzahl der Fette und der daraus isolirten unlöslichen Fettsäuren besprechen K. Dieterich (Ph. Centrh. 1896, 644 u. 728) und R. Hefelmann (das. S. 713), — H. Mastbaum (Z. angew. 1896, 719) die Jodzahl der Oele, — K. Dieterich (Pharmzg. 1896, 772) die Jodzahl der Oelsäure.

Untersuchung von Wollfett besprechen ausführlich v. Cochenhausen (Dingl. 299, 233 u. 256), — W. Herbig (Dingl. 301, 114; 302, 17), — L. Darmstaedter und J. Lifschütz (Ber. deutsch. 1896, 618 u. 2890), — R. Henriques (Chem. Rev. 1896, 245), — F. Ulzer und H. Seidel (Z. angew. 1896, 349); — J. Lewkowitsch (J. Chemical 1896, 13) die Untersuchung von Wollwachs.

Nachweis von Japanwachs in Rindstalg beschreibt K. Dieterich (Ph. Centrh. 1896, 468).

Einheitliche Untersuchungsverfahren für Fette und Oele werden vorgeschlagen (Seifenf. 1896, 351).

Untersuchung amerikanischer Wachssorten. Nach K. Dieterich (Ph. Centrh. 1896, 378) sind fast alle amerikanischen Wachssorten verfälscht, so dass beim Einkauf derselben grosse Vorsicht geboten ist. (Vgl. Z. angew. 1896, 144.)

Pfirsichkernöl im Vergleich zu Mandelöl untersuchte K. Dieterich (Ph. Centrh. 1896, 761). — Derselbe (das. S. 609) prüfte die Farbenreaction verschiedener Oele mit Molybdänschwefelsäure. Er zeigt, dass neben Arachisöl noch mehrere andere Oele theils dieselbe, theils eine andere charakterische Farbenreaction mit molybdänschwefelsaurem Natrium geben, welche theils zum Nachweis von Verfälschungen verwendbar sind, theils nur als Identitätsreactionen Bedeutung besitzen.

Vorschläge zur Herbeiführung einheitlicher Prüfungsmethoden bei Mineralschmierölen nach D. Holde (Chem. Rev. 1896 Nr. 32).

Zur Prüfung der Oxydationsfähigkeit der Maschinenöle tränkt E. Wiederholt (Z. Ingen. 1896, 262) 1 g Baumwolle mit 1 g Oel und bestimmt die Sauerstoffaufnahme.

Prüfung pflanzlicher Schmieröle bespricht A. Fränkel (M. Gewerb. 1895, 316). Nach Feststellung einer Commission des Verbandes österr. Baumwollspinner sind in Sälen mit Arbeitsmaschinen als pflanzliche Schmieröle zulässig: Olivenöl (Baumöl), Ricinusöl, Rüböl und Erdnussöl. Ausgeschlossen sind alle anderen, namentlich trocknende Oele. Ebensowenig darf eines der genannten Oele mit einem trocknenden Oele oder mit Cottonöl, Maisöl oder mit Harzölen oder Thranen gemischt sein. Die Oele müssen klar und durchsichtig sein, dürfen kein Wasser enthalten und beim Stehen keinen Bodensatz abscheiden. Sie müssen vollständig verseifbar sein. Olivenöl darf keinen fremden Zusatz, ausser der durch Zollvorschriften vorgeschriebenen Menge von Rosmarinöl enthalten. Das specifische Gewicht liege zwischen 0,914 bis 0,917 bei 15°. Die Säurezahl darf nicht über 12 liegen, die Jodzahl muss zwischen 81 bis 84 betragen. Ricinusöl muss in 2 Theilen 95proc. Alkohol vollkommen löslich, in Petroleumäther unlöslich sein. Sein specifisches Gewicht bei 15° muss bei 0,960 bis 0,966 sein. Die Jodzahl muss zwischen 83 und 86 liegen, die Säurezahl darf 12 nicht übersteigen. Von Rüböl muss das spec. Gew. 0,911 bis 0,917 bei 15° betragen. Die Säurezahl darf nicht höher als 6 sein, die Jodzahl soll 98 bis 102, die Verseifungszahl 175 bis 180 betragen. Von Erdnussöl liege das specifische Gewicht bei 0,917 bis 0,920, die Jodzahl darf 100 nicht übersteigen, der Säuregehalt nicht höher als 6 sein. Rüböl und Erdnussöl sind ferner auf Gegenwart von Cottonöl und trocknenden Oelen in bekannter Weise zu prüfen. Im Folgenden sind die Untersuchungsergebnisse derart angeführt, dass die gefundenen Grenzwerthe solcher Oele, die als rein bezeichnet werden mussten, den seitens der Expertise gestatteten Grenzwerthen gegenübergestellt sind.

Olivenöl.

	Gefundene Grenzwerthe		Gestattete Grenzwerthe	
Jodzahl	81,38	bis 86,12	81	bis 85
Säurezahl . . .	5,19	26,41	0	12
Spec. Gew. bei 15°	0,9142	0,9171	0,914	0,917

Es fallen mithin sämmtliche Werthe der Jodzahlen fast vollends innerhalb der erlaubten Grenzen; ein Gleiches gilt von den specifischen Gewichten. Hingegen überschreiten die Säurezahlen zumeist die festgesetzte Höhe beträchtlich und schwanken in den meisten Fällen zwischen 12 und 16, ein Umstand, der es vielleicht geeignet erscheinen liesse, die zulässige Grenze auf 16 auszudehnen.

Ausdehnungscoëfficienten der Mineralöle und ihre Beziehungen zur Bestimmung der Zündpunkte. L. Singer (Chem. Rev. 1896, 248 u. 297) untersuchte in dieser Richtung rumänisches Erdöl. Er findet, dass bei Rohölfractionen der Ausdehnungscoëfficient bei genaueren Bestimmungen der Zündpunkte nicht vernachlässigt werden sollte, und dass bei Bestimmung der Zündpunkte von Rückständen und hochsiedenden Oelen eine Vernachlässigung der Ausdehnungscoëfficienten zu falschen Resultaten führt.

Zum Nachweis von Seife in Mineralölen versetzt G. Halphen (Ann. chim. appliq. 1896, 29) eine Congorothlösung mit Salzsäure, bis sie violettgefärbt ist; bei Gegenwart von Seife in Mineralöl tritt Rothfärbung ein.

Die Unterscheidung des Talgs, der schmalzartigen Fette und Kerzenstoffe. — Der Bundesrath hat durch Beschluss vom 6. Februar d. J. eine Instruction für die zolltechnische Unterscheidung oben genannter Fettkörper und für die Untersuchung der Consistenz thierischer Fette erlassen, welche folgenden Wortlaut hat:

Zur zolltechnischen Unterscheidung des Talgs, der schmalzartigen Fette, soweit sie nicht in Schmalz von Schweinen oder Gänsen bestehen, und der unter dem Namen Stearin in den Handel kommenden festen, harten Fettsäuregemische der Stearin- und Palmitinsäure sowie ähnlicher Kerzenstoffe, dient in erster Linie die von den Zollämtern vorzunehmende Feststellung des Erstarrungspunktes. Liegt der ermittelte Erstarrungspunkt der Fette unter 30°, so sind sie als schmalzartige Fette, liegt er zwischen 30 und 45°, so sind sie als Talge, und liegt er über 45°, so sind sie als Kerzenstoffe zu behandeln. Jedoch wird Presstalg, der als solcher declarirt ist, noch mit einem Erstarrungspunkte von 50° zur Verzollung als Talg zugelassen, wenn er nicht mehr als 5 Proc. freie Fettsäure enthält.

Behufs der Prüfung ist eine Durchschnittsprobe der Waare in der Weise herzustellen, dass mittels eines Bohrlöffels aus verschiedenen Höhenlagen des zu prüfenden Fettes, und zwar sowohl aus der Mittelachse als auch aus den gegen die Seitenränder hin gelegenen Theilen desselben Proben entnommen und mit einander vermischt werden. Bei grösseren Fettposten von augenscheinlich gleicher Beschaffenheit und gleichem Ursprung genügt es, wenn aus 2 bis 5 Proc. der Kolli je eine Durchschnittsprobe entnommen wird. Jede Probe ist für sich zu untersuchen; zeigt hierbei der Inhalt auch nur eines Kollo der Sendung eine ababweichende Beschaffenheit, so ist die Prüfung auf sämmtliche Kolli der Sendung auszudehnen.

Die Feststellung des Erstarrungspunktes hat mittels des im Nachfolgenden beschriebenen Apparates zu erfolgen. Derselbe besteht aus einem mit Klappdeckel versehenen viereckigen Kasten von Buchenholz von 70 mm lichter Weite, 144 mm lichter Höhe und 9 mm Wandstärke, einem Glaskolben, dessen Kugel einen Durchmesser von 45 bis 51 mm hat, und einem in den Hals des Kolbens eingeschliffenen Thermometer. In der Mitte des Bodens des Kastens ist ein 22 mm hoher Kork befestigt; derselbe hat eine kleine Vertiefung in Form einer Kugelschale, in welche der Kolben zu stehen kommt. Wenn das in den Kolbenhals eingeschliffene Thermometer in den Schliff eingesetzt wird, fällt der

Mittelpunkt seiner Kugel mit demjenigen der Kugel des Kolbens in einen Punkt. In dem Schliff des Thermometers ist parallel zu der Achse eine Rinne angebracht, so dass die Luft in dem Kölbchen über dem Fette immer unter dem Drucke der Atmosphäre steht, wenn man die Schliffflächen rein hält. Werden die beiden Klappen, welche den Deckel des Kastens bilden, heruntergelassen und in dieser Lage durch zwei Haken befestigt, so halten sie das Thermometer, welches eine Durchbohrung in der Mitte des Deckels gerade ausfüllt, und mit ihm den Kolben in der richtigen Lage fest. Der Hals des Kolbens ist unten etwas erweitert (25 mm weit), damit die Kugel beim Erkalten des Fettes sicher voll bleibt, wenn man das flüssige Fett bis zu der Marke am Halse, etwa 10 mm über der Kugel, eingefüllt hat. Die Thermometerkugel hat 9 mm Durchmesser, der dünnere Theil des Thermometers 5 mm und der Schliff 12 mm. Die Theilung des Thermometers geht bis 75° in $^1/_5$ Graden, die Thermometerröhre hat aber ein etwas grösseres Reservoir, so dass das Thermometer bis zu 120° erhitzt werden kann, ohne zu platzen.

Das Verfahren der Feststellung des Erstarrungspunktes, welches etwa 2 Stunden Zeit in Anspruch nimmt, ist folgendes: Man bringt 150 g der Durchschnittsprobe des zu untersuchenden Fettes in einer unbedeckten Porzellanschale auf einem siedenden Wasserbade zum Schmelzen, lässt sie nach dem Eintritt der Schmelzung mindestens 10 Minuten oder so lange auf dem siedenden Wasserbade stehen, bis das geschmolzene Fett eine vollständig klare Flüssigkeit darstellt, und füllt alsdann aus der aussen abgetrockneten Schale Fett in das Kölbchen des Apparates bis zur Marke. Das Kölbchen stellt man, nachdem der Schliff, wenn nöthig, abgeputzt und das Thermometer eingesetzt ist, sofort in den Kasten, klappt den Deckel desselben zu und fängt, wenn das Thermometer auf 50° gesunken ist, an, den Stand desselben mit Zwischenräumen von 2 Minuten abzulesen und aufzuschreiben.

Bei harten Fetten fängt das Thermometer nach einiger Zeit an langsamer zu fallen, bleibt einige Minuten stehen, steigt wieder, erreicht einen höchsten Stand und sinkt abermals. Dieser höchste Stand ist der Erstarrungspunkt.

Bei weichen Fetten fängt das Thermometer nach einiger Zeit an langsamer zu fallen, bleibt mehrere Minuten auf einem sich nicht ändernden Stand stehen und sinkt dann, ohne den vorigen dauernden Stand wieder zu erreichen. Der beobachtete höchste, sich auf einige Zeit nicht ändernde Stand gibt den Erstarrungspunkt an.

In zweifelhaften Fällen ist die Bestimmung des Erstarrungspunktes in der Weise zu wiederholen, dass das Fett direct im Kolben, nachdem man das Thermometer herausgenommen hat, durch Einstellen in das Heisswasserbad abermals geschmolzen und demnächst nochmals auf seinen Erstarrungspunkt geprüft wird.

Eine genaue Regelung der Temperatur des Zimmers, in welchem die Untersuchung vorgenommen wird, ist, wenn dieselbe von einer gewöhnlichen Zimmertemperatur sehr stark abweicht, nicht erforderlich. Das Abkühlen des mit einer Temperatur von 100° in den Kolben gebrachten Fettes auf 50° dauert etwa $^3/_4$ Stunden. Wenn die Untersuchung beendet ist, bringt man das Fett in dem Kölbchen durch Einstellen des letzteren in siedendes Wasser zum Schmelzen, nimmt erst dann das Thermometer heraus, giesst das Fett aus und spült das erkaltete Kölbchen mit einigen Cubikcentimetern Aether einigemale aus.

Bestehen über die Richtigkeit der Ermittelungen nach dem Verfahren der Prüfung des Fettes in Bezug auf den Erstarrungspunkt Zweifel oder Meinungsverschiedenheiten, so ist durch einen Chemiker die Jodzahl des Fettes zu bestimmen. Zu dem Zwecke bringt man etwa 0,35 bis 0,45 g des fraglichen Fettes (genau gewogen) in eine 500 bis 700 cc fassende, mit gut eingeschliffenem Stopfen versehene Flasche, löst in 20 cc Chloroform und setzt 20 cc Hübl'sche Jodlösung, die 30 bis 36 cc $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung entsprechen müssen, hinzu. Man verschliesst die Flasche gut, lässt sie 2 Stunden unter öfterem Umschwenken bei 15 bis 20° stehen und titrirt dann, nachdem man noch 20 cc Jodkaliumlösung (1:10) und 200 cc Wasser hinzugesetzt hat, den Jodüberschuss mit $^1/_{10}$-Normal-

Natriumthiosulfatlösung zurück. Die Jodlösung ist unmittelbar vor dem Gebrauch unter Zusatz von Chloroform, Jodkaliumlösung und Wasser in den oben angegebenen Mengenverhältnissen zu controliren. Ist sie schwächer, als oben vorgeschrieben ist, so hat man entsprechend mehr zu nehmen. Liegt die ermittelte Jodzahl zwischen 30 und 42, so ist das Fett als Talg anzusprechen, bei Abweichungen von diesen Zahlen aber nach Maassgabe des gefundenen Erstarrungspunktes entweder als Kerzenstoff oder als schmalzartiges Fett zu behandeln. Die schmalzartigen Fette zeigen höhere Jodzahlen als 42, die Kerzenstoffe dagegen niedrigere als 30.

Wenn die vorbezeichneten Untersuchungsmethoden sich nicht soweit ergänzen, dass eine endgültige Entscheidung getroffen werden kann, oder wenn es sich um die Unterscheidung des Stearins von dem sogenannten Presstalge handelt, d. i. den durch das Auspressen von thierischen Fetten in niederer oder höherer Temperatur gewonnenen Pressrückständen von nicht schmalzartiger Consistenz, welche im Wesentlichen Neutralfette sind und in der Regel einen Erstarrungspunkt über 50° zeigen, bezw. nicht mehr als 5 Proc. freier Fettsäure enthalten, so hat der mit der Sache befasste Chemiker eine Untersuchung der Durchschnittsprobe auf ihren Gehalt an Fettsäure im Wege des Titrirverfahrens vorzunehmen. Wird bei der Titration in der Waarenprobe ein Gehalt von mehr als 30, in Proben von Presstalg ein Gehalt von mehr als 5 Proc. freier Fettsäure ermittelt, so ist die betreffende Waare als Kerzenstoff anzusehen.

Fettsäuren, Seife, Glycerin.

Gewinnung heller Fettsäuren aus Wollfett u. dgl. Nach F. Sahlfeld (D. R. P. Nr. 89 603) wird vermittels einer in dem Helm der Destillirblase angebrachten Düse überhitzter Dampf von etwa 300° zur Erzeugung einer saugenden Wirkung eingeleitet, um dadurch die Destillation und die Reinigung der Producte zu beschleunigen.

Darstellung beim Gebrauch Ammoniak entwickelnder Seifenpulver und anderer alkalischer Waschmittel geschieht nach W. Rödiger (D. R. P. Nr. 89 180) durch Vermischen der Seifenpulver u. s. w. mit einem Ammoniaksalz, dessen Säure mit Natron ein krystallwasserhaltiges Salz bildet.

Zur Herstellung eines seifenähnlichen Productes aus Erdöl werden nach Petroleum Products Syndicate (D. R. P. Nr. 89 145) 20 k Harz in 40 k Petroleum gelöst und zu dieser Lösung unter starkem Rühren langsam Natronlauge von 1,345 spec. Gew. hinzugefügt. Die Menge der Natronlauge muss entsprechend der selbst für die gleiche Harzsorte nicht stets gleichen Verseifungszahl schwanken. Man neutralisirt nur etwa die Hälfte der im Harze enthaltenen Harzsäuren mit Alkali. Die erforderliche Laugemenge wird vortheilhaft durch Vorversuche festgestellt, indem das Verhalten des gewonnenen Oeles gegen Wasser geprüft wird. Unter allen Umständen ist zur Erzielung einer mit Wasser vollkommen emulgirbaren Flüssigkeit das Vorhandensein von freiem, nicht an Alkali gebundenem Harze nothwendig. Die Verseifung wird zweckmässig zuerst in der Wärme vorgenommen, um einen Niederschlag, der sich aus Verunreinigungen des Harzes und der Natronlauge bildet, flockig abscheiden zu lassen. Nachdem dann die überstehende klare Flüssigkeit abgezogen ist, wird die Verseifung bis zu

dem durch Vorversuche angegebenen Punkte weitgeführt. Zur Ausführung der zweiten Methode erhitzt man Harzseife mit Petroleum unter Zugabe von freiem Harz, oder man löst Harzseife in einer Lösung von Harz und Petroleum, wobei zwischen Harz und Harzseife ein derartiges Mengenverhältniss eingehalten wird, dass etwa ebenso viel freie Harzsäure wie in der zu lösenden Harzseife an Alkali gebunden enthalten ist, als freies Harz vorhanden ist.

Nach dem Zusatzpat. 90 576 wird aus der ölartigen Flüssigkeit zunächst ein stark petroleumhaltiges Zwischenproduct hergestellt, indem man dieselbe mit einer möglichst gesättigten Seifenlösung zusammenrührt, wodurch man ein Product von butterartiger Consistenz erhält. Dieses Product nimmt als Ueberträger das Petroleum in die Seife, wenn es in einen fertigen Seifenleim eingekrückt wird, und zwar in solchen Mengen, wie dem beabsichtigten Petroleumgehalt der fertigen Seife entsprechen. Durch gleichzeitigen Zusatz von Natronlauge wird dann das im Zwischenproduct befindliche, aus der ölartigen Flüssigkeit stammende unverseifte Harz verseift. Die fertige Seife kann schliesslich noch mit den gewöhnlichen Füllmitteln, wie Borax, Soda u. dgl. versetzt werden.

Seifenpressen von J. Watson (D. R. P. Nr. 86 669), — A. Krull (D. R. P. Nr. 88 367 u. 89 245), — A. des Cressonnières (D. R. P. Nr. 86 972).

Sieden von Kernseifen ohne Salz empfiehlt Gebauer (Seifenf. 1896, 213), wenn kein Gewerbesalz zur Hand ist. Der Ansatz zur Oranienburger bestand aus:

500 k Wurstfett,
500 „ hellem Naturknochenfett,
500 „ gebleichtem Palmöl oder Talg,
600 „ französischem Harz.

Nachdem 500 k Wurstfett, 500 k gebleichtes Palmöl und 100 k Naturknochenfett im Kessel waren, gab man 1800 k 12° B. starke Lauge hinzu und liess aufsieden, worauf sofort Verband eintrat. Hierauf richtete man die Seife mit 25° B. starker Lauge auf guten Stich ab und liess sie im Verband einige Zeit sieden, worauf dann nach und nach die übrigen 400 k Naturknochenfett beigegeben wurden. Nach Zugeben von 300 k Naturknochenfett fing die Seife schon an, sich zu trennen, und nach weiterem Zugeben von 100 k war ein vollständiger Kern und klare Unterlauge vorhanden. Nun wurde der ganze Kesselinhalt in den vorhandenen Kühlbottich geschöpft und die Seife zum guten Absetzen der Unterlauge bis zum nächsten Tag der Ruhe überlassen. Während dessen wurde der Kessel gereinigt, die Abschnitte und 600 k Harz hineingebracht und auf 700 k 20° B. starker Lauge zergehen gelassen, sodann wurde der Kessel zugedeckt und blieb über Nacht stehen. Nachdem am anderen Morgen der Kessel im Sieden war, wurde der nun gut abgesetzte Kern in den Kessel zurückgeschöpft, worauf Verband entstand. Als Alles gut durchgesotten war, schritt man zur Abrichtung, wozu 38° B.

starke Lauge verwandt wurde. Dieselbe bewerkstelligte zugleich Abrichtung und Trennung. Da im Kessel noch etwa 3 bis 400 k Fettüberschuss vorhanden waren und das Knochenfett starker Lauge weniger Widerstand bietet, so war es nicht nöthig, die Seife mit starker Lauge zu übertreiben. Nach erfolgter Abrichtung bedurfte die Seife nur in den seltensten Fällen noch einer Correctur, und diese bestand dann zum Verschleifen aus einigen Töpfen Wasser. Den Unterleim hielt man dabei immer so, dass derselbe im Kessel eine klare Lauge absetzte. Nachdem die Seife fertig war, wurde sie gut zugedeckt und über Nacht der Ruhe überlassen. Am anderen Morgen hatte sich eine leichte Schaumdecke gebildet, welche abgehoben wurde. Die klare Seife wurde nun geformt. Der zurückbleibende Leim wurde zu dunkler Harzkernseife weiterverarbeitet.

Verseifung der Fettsäuren bei abgesetzten und geschliffenen Kernseifen. L. Fleischmann (Seifenf. 1896, 115) gibt zu einem Sude die nöthige 30grädige kaustische Lauge, welcher er 20 bis 25 k Ammoniaksoda aufgelöst auf 100 k Aetznatron zusetzt, in den Siedekessel, lässt alle Abschnitte vom letzten Sude eintragen und mässiges Feuer machen und auflösen, bis die ganzen Abschnitte zergangen sind. Er erhält dadurch einen starken, strotzigen Kern, welcher nur schwer aussiedet. Sind die Abschnitte gänzlich aufgelöst, so lässt er zur secunda Seife das nöthige Harz eintragen, etwa 15 bis 20 Proc. und 5 bis 10 Proc. Palmöl, damit er eine hübsche gelbe Farbe erzielt. Zu Harzseifen nimmt er eine grössere Menge von Harz, bevor er die Fettsäure eintragen lässt, und verwendet bei secunda nur Knochenfettsäure. Ist das Harz bei weiterem mässigen Feuer aufgelöst, da Harz sich bekanntlich nur bei starker Lauge löst und da nur bei Dampfentwickelung, so bringt er die Fettsäuren in kleinen Mengen in den Kessel unter fortwährendem Rühren hinzu, und man wird sofort bemerken, dass auch die Fettsäure als breiige Masse auf die Oberfläche der Seife heraufkommt und unter stärkerem Kochen sich gänzlich verseift. Er gibt die Fettsäure der Lauge hinzu, bis die Seife in Verband geht, was man an der leimigen, strotzigen Masse erkennt, und fängt sofort mit 1- bis 2grädiger Potaschlauge oder heissem Wasser an, den starken Leim auszuschleifen, bis sich folgende Merkmale zeigen: Die Seife geht in eine zähe, leimige Masse über, wird dünn wie Wasser, schwer, wirft, mit dem Spatel geworfen, einige Blasen auf und neigt zum Anbrennen. Sie hat einen ziemlichen Stich auf der Zunge, aber nicht zu stark; eine Probe auf Glas genommen, ist vollkommen transparent. Die Seife ist bei diesem Merkmale gänzlich fertig gesotten. Bei einem Sude von 80 hk hat die ganze Operation kaum 3 Stunden gut zugedeckt gedauert. Man lässt das Feuer herausnehmen, die Schieber der Feuerung schliessen und überlässt die Seife 6 Stunden, womöglich über Nacht, der Ruhe, bis sich der Leim gänzlich abgesetzt hat, und lässt dieselbe formen.

Herstellung von Seife. Verschiedene Vorschriften ungenannter Verfasser gibt Seifenf. 1896.

Untersuchung von Seifen. Nach E. Spaeth (Z. angew. 1896, 5) werden von wasserarmen Seifen 4 bis 5 g, von wasserhaltigen 5 bis 6 g in ein trockenes tarirtes Kölbchen gewogen. Der Hals dieses Kölbchens erweitert sich in der Mitte und trägt noch an der engeren Stelle bei 120 cc eine Marke; der engere Theil des Halses hat einen Durchmesser von 2 cm, der weitere Theil von 2,5 bis 3 cm. Die Seife wird mit 50proc. Alkohol im Wasserbade gelöst und dann mit demselben Alkohol bis zur Marke, also zu 120 cc aufgefüllt; von dieser Lösung werden behufs Wasserbestimmung nach dem tüchtigen Umschütteln 60 cc abpipettirt und in eine mit ausgeglühtem Quarzsande versehene gewogene Platinschale gebracht, Die Schale lässt man auf dem Wassertrockenschranke oder Trockenschrank stehen, bis der Alkohol verdunstet ist, da beim sofortigen Eindampfen auf dem Wasserbade Stossen und Spritzen des Schaleninhaltes eintritt, bringt dieselbe dann auf ein Wasserbad und dampft den Inhalt zur Trockene ein, indem man hie und da mit einem mitgewogenen Glasstäbchen den Inhalt durchrührt und ein Zusammenballen verhindert; es wird diese Wasserbestimmung analog ausgeführt, wie die Trockensubstanzbestimmung in der Milch u. dgl. Nach dem Eintrocknen im Wasserbade wird die Schale mit Inhalt 3 Stunden lang im Wassertrockenschranke erwärmt und nach dem Erkalten gewogen. — Der Rest des im Kölbchen befindlichen Inhalts, also die Hälfte der angewandten Seife enthaltend, wird bis zur Marke 120 cc nochmals mit 50proc. Alkohol aufgefüllt, auf 17,5 temperirt und zur Marke mit dem Alkohol ergänzt. Sollte die bei 17,5° aufgefüllte Seifenlösung fest werden, dann genügt ein kurzes Einstellen des Kolbens in ein erwärmtes Wasserbad; einem Uebersteigen der durch das Erwärmen an Volumen etwas zugenommenen Flüssigkeit wird durch die Halsform des Kölbchens vorgebeugt. Bei Anwendung der oben angegebenen Seifenmengen findet ein Festwerden der Seifenlösung nicht statt. Den Kolbeninhalt gibt man in einen Scheidetrichter und spült den Kolben zweimal mit je 5 cc 50proc. Alkohol nach. Zu der Flüssigkeit (Seifenlösung) werden 20 cc Normalschwefelsäure gegeben, umgeschüttelt und nun 100 cc leichtsiedender Petroläther dazu gebracht. Nach tüchtigem wiederholten Durchschütteln (Glasstopfen mit Wasser benetzen) lässt man einige Zeit stehen und trennt dann die wässerige Schicht von der Aetherlösung, indem man die erstere in einen Erlenmeyerkolben ablaufen lässt. Diese Flüssigkeit wird, wenn nöthig, filtrirt und in 75 cc des Filtrates der Ueberschuss der Schwefelsäure durch Normalkali zurücktitrirt. Die verbrauchten cc Schwefelsäure mit 4 multiplicirt, geben den den abgeschiedenen Fettsäuren in der Seife entsprechenden Gehalt an Alkali an. Bei einem Gehalte der Seife an Stoffen, die Säure binden, wie freies und kohlensaures Alkali u. s. w., wird man den den Fettsäuren entsprechenden Alkaligehalt am besten durch Titration der abgeschiedenen Fettsäuren berechnen. Im anderen Theile der wässerigen Flüssigkeit kann nach bekannten Methoden der etwaige Gehalt an freiem Glycerin bestimmt werden. Von der im

Scheidetrichter befindlichen Lösung der Fettsäuren in Petroläther werden zur Bestimmung der Fettsäuren 50 cc in ein gewogenes Kölbchen pipettirt und der Petroläther im Wasserbade, das auf ungefähr 60 bis 80° erhitzt wird, unter Darüberleiten eines Stromes Wasserstoffgas vollständig verjagt. Hierbei wird das Kölbchen mit einem Korkstopfen versehen, in dessen einer Durchbohrung sich eine längere, bis fast auf die Flüssigkeitsschicht im Kölbchen reichende Glasröhre befindet; diese ist mit einem Wasserstoffapparat, dessen Gas gewaschen und getrocknet ist, verbunden; die andere Durchbohrung des Stopfens ist mit einem rechtwinklig gebogenen Ableitungsrohr für die Petrolätherdämpfe versehen. Wenn der Petroläther entfernt ist, erhitzt man das Wasserbad zum Kochen und leitet durch den Kolben noch 10 Minuten lang Wasserstoffgas. Nach dieser Zeit lässt man den abgetrockneten Kolben noch 1 Stunde über Schwefelsäure stehen. Nach dem Wiegen der Fettsäuren können diese noch weiter untersucht, auch die Verseifungszahl festgestellt werden. Löst man den Fettsäurerückstand in säurefreiem Alkohol auf und titrirt mit $^1/_2$-normalalkoholischer Kalilauge (Köttstorfer'sche Lösung), bis Rothfärbung des zugesetzten Phenolphtaleïns eintritt, so lässt sich aus dem Verbrauche an Kali das an die Fettsäuren gebundene Alkali berechnen, das mit dem oben angegebenen Verfahren der Bestimmung des gebundenen Alkalis zusammen stimmen muss. Gibt man zur kalt titrirten Lösung der Fettsäuren in Alkohol einen Ueberschuss von alkoholischer Kalilauge (20 bis 25 cc) und erhitzt 15 bis 20 Minuten auf dem Wasserbade zum schwachen Sieden, so lässt sich nach dem Zurücktitriren mit $^1/_2$-Normalsalzsäure ein eventueller Gehalt an Neutralfett leicht ermitteln und berechnen.

Theorie der colloïdalen Lösungen der Seifen bespricht F. Krafft (Ber. deutsch. 1896, 1335). Er kommt zu dem Schluss, dass auch die in wenig Wasser colloïdal gelösten Seifen in hydrolytisch gespaltenem Zustande gelöst sind; die colloïdalen Seifenlösungen enthalten somit die gelösten Seifen in molecularem Zustand.

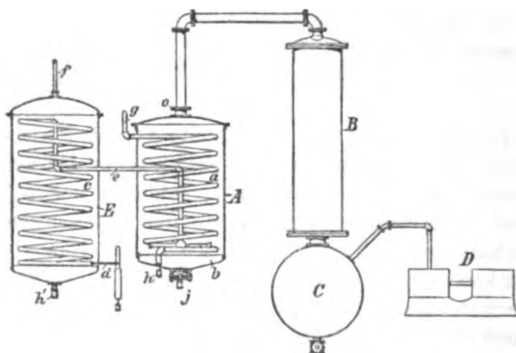
Seife als Desinfectionsmittel. Versuche von R. Reithoffer (Arch. Hygiene 27, 350) ergaben, dass die Seifen schon bei geringer Concentration in kurzer Zeit Choleravibrionen, sowie in höherer Concentration Typhus und Bacterium coli abtödten, den Eitercoccen gegenüber aber wenig wirksam sind. Zusatz von Nitrobenzol (Mandelseife) erhöht die Wirksamkeit etwas. Dagegen ist Zusatz von Desinfectionsmitteln, wie Carbolsäure oder Lysol, zu Seifen unzweckmässig, da die Wirksamkeit dieser Mittel durch Seifenzusatz geschädigt wird.

Verarbeitung von Seifen-Unterlauge. Nach J. van Ruymbeke und W. F. Jobbins (D. R. P. Nr. 86563) wird die mit $^1/_{32}$ bis $^1/_4$ Proc. Kalk behandelte Lauge auf freies Alkalihydrat und -carbonat analysirt, wobei das Alkali, welches mit Harz, Fettsäuren und anderen organischen Säuren verbunden ist, nicht mit in Rechnung ge-

zogen wird. Dann wird Eisensulfat in ausreichender Menge zugesetzt, um diese freien Alkalien zu neutralisiren, etwa in einer Menge von 0,03 bis 0,06 Proc. der gesammten Alkalität. An Stelle von Eisensulfat kann auch Eisenchlorid oder ein äquivalentes Salz, z. B. Aluminiumsulfat oder -chlorid, verwendet werden. Die festgestellte erforderliche Menge Eisensulfat wird in heissem Wasser aufgelöst und nach Zusatz zu der Unterlauge mit derselben gut untermischt. Hierauf wird die Lauge filtrirt und zwar gewöhnlich kalt; ist indessen die Lauge sehr reich an Glycerin, so muss dieselbe erhitzt werden, weil das Eisenhydrat und die Eisenseife, welche durch Reaction des Eisensulfates gebildet werden, in der Kälte theilweise gelöst bleiben, obwohl sie sich nicht wieder lösen, nachdem sie erhitzt und gefällt worden sind. Wenn eine Concentration des Filtrates in dieser Beschaffenheit veranlasst würde, so würde das erhaltene Chlornatrium durch die suspendirten unlöslichen Stoffe, welche durch das Filter nicht abgeschieden worden sind, sowie durch das Eisenhydrat und basische Eisenacetat, die durch die Zersetzung des Eisenacetates und anderer zersetzbarer Eisensalze ausgefällt sind, bis zum Siedepunkt erhitzt und erforderlichenfalls zur vollständigen Ausfällung des Eisens eine geringe, aber ausreichende Menge Aetznatron zugesetzt. Nach dieser Ausfällung wird die Lauge filtrirt, worauf sie abgedampft und in üblicher Weise destillirt werden kann.

Zur Destillation von Glycerin wird nach J. van Ruymbeke und W. F. Jobbins (D. R. P. Nr. 86829) der expandirte Dampf durch indirecte Beheizung mit gesättigtem Dampf bestimmter Temperatur wieder erhitzt. Das Destillationsgefäss *A* (Fig. 205) enthält die Rohrschlange *a*; *b* ist ein ringförmiges, unten gelochtes Rohr, um Wasserdampf in das Destillirgefäss einzuführen. *B* ist ein Condensator, *C* ein Behälter zur Aufnahme des condensirten Destillationsproductes, der an eine Luftpumpe *D* angeschlossen ist. *E* ist ein Heizkessel mit einer inneren Schlange *c* (Expansionsschlange), in welche durch ein Rohr *d* Wasserdampf geleitet wird; dieses Rohr hat entweder einen kleineren Durchmesser als die Schlange oder ist mit einem Hahn versehen, um den Zutritt nach der Expansionsschlange kleiner als den Auslass machen oder zu diesem in ein bestimmtes Verhältniss setzen zu können, so dass auf diese Weise eine beliebige Verdünnung oder Expansion des eingeleiteten Dampfes erzielt

Fig. 205.



werden kann. *e* ist ein Rohr, welches das obere Ende der Expansionsschlange mit dem Vertheilungsrohr *b* verbindet, und *f* ein Rohr, welches den Heizkessel *E* an einen Dampferzeuger anschliesst. *g* ist ein Rohr zur Verbindung des Dampferzeugers mit der Heizschlange *a*. Das Rohr *h* dient zur Ableitung des Condenswassers oder Fortleitung des Dampfes aus der Schlange *a*. Abzugsrohr h^1 für den Heizkessel *E* dient zum Ablassen des gebildeten Niederschlagwassers (vgl. Z. angew. 1896, 480). Kräftige Träger dienen zur Aufnahme von Trägern *G*, welche durch Querträger *H* verbunden sind. Der Destillir- und Heizkessel erhalten Trageklötze zur Anbringung der Kessel nebeneinander auf den Trägern. An dem unteren Ende des Destillirkessels ist eine dichtschliessende Reinigungsthür *j* eingepasst, die mit einem Abzugsrohr *k* versehen ist, und ein grösseres Abzugsrohr *l* wird gewöhnlich neben der genannten Thür angebracht. Beide verschliessbare Abzugsrohre *k* und *l* dienen zum Abziehen des Bodensatzes im Destillirkessel. Durch das mit zwei Hähnen versehene Rohr *m* in der Wand des mit Wasserstandsglas *n* und Abzug *o* ausgerüsteten Destillirkessels wird der zu destillirende Stoff eingeführt. Rohr *p* verbindet den Heizkessel mit einem Dampferzeuger und nimmt ein Vierwegstück *q* auf, von welchem zwischen dem Destillir- und Heizkessel ein Dampfrohr *r* nach unten führt; am unteren Ende desselben ist ein mit Ablass versehenes Condensationsrohr zur Aufnahme des Condenswassers aus den Dampfrohren *p* und *r* angeschlossen. Oberhalb des Condensationsrohres *s* zweigt sich von dem Rohre *r* das Rohr *t* ab, welches in den Heizkessel *E* führt, um daselbst an das untere Ende der Expansionsschlange *c* angeschlossen zu werden, so dass der zugeführte Dampf sich beim Eintritt in die Expansionsschlange rasch ausdehnen oder verdünnen kann, wobei seine Temperatur sich entsprechend vermindert. Das Dampfrohr *t* ist mit einem Hahn t^1 versehen, um die Menge des durch dasselbe gehenden Dampfes regeln zu können. Das obere Ende der Expansionsschlange schliesst an ein Rohr *u* an, das durch die Wand des Gefässes *E* in den Destillirkessel *A* geleitet wird und mit dem unteren Ende an das ringförmige Vertheilungsrohr *b* anschliesst, das an der unteren Seite durchlöchert ist. Es ist zweckmässig, das Rohr *u* ebensoweit oder weiter als die Expansionsschlange zu machen, damit der Dampf aus der letzteren leichten Durchgang durch dieselbe findet. Das Rohr *u* erhält gewöhnlich ein Thermometer u^1 zwischen dem Destillir- und Heizkessel. An einen der wagrechten Schenkel des Vierwegstückes *q* ist das Rohr *v* angeschlossen, welches mit Hahn v^1 versehen ist und in den Deckel des Heizkessels *E* einmündet, um diesem Dampf zuzuführen. Von dem Vierwegstück *q* läuft auch ein mit Hahn versehenes Rohr *x* aus, welches in den Destillirkessel führt und hier an die Heizschlange *a* anschliesst. — Die zu behandelnde Masse, entweder theilweise raffinirtes Glycerin oder mit Chlornatrium gesättigtes Glycerin, wird in den Destillirkessel in solcher Menge eingeführt, um ungefähr ein Drittel des Raumes zu füllen. Alsdann wird Dampf durch das Rohr *f* in den Heizkessel *E* geleitet, um denselben zu erhitzen. Ebenfalls dem Dampf-

erzeuger entnommener Dampf tritt durch das Rohr *g* in die Schlange *a*, um die Masse zu erwärmen; der frische Dampf hat eine Temperatur, die über dem Siedepunkt des zu destillirenden Stoffes liegt. Um die Destillation zu beschleunigen und den Wärmegrad, bei welchem dieselbe stattfindet, zu erniedrigen, wird durch die Luftpumpe *D* der Destillirkessel evacuirt, darauf wird Dampf durch das Rohr *d* in die Expansionsschlange *c* geleitet, und wegen des grösseren Durchmessers dieser Schlange dehnt sich der Dampf schnell aus und erleidet dadurch eine Temperaturverminderung. Da jedoch die Expansionsschlange *c* vom Dampfe in dem Kessel *E* erwärmt wird, so wird der expandirte Dampf in der Schlange *c* bis etwa zu derselben Temperatur, als der umgebende Dampf hat, wieder erhitzt. Der Heizkessel *E* kann auch expandirten Dampf erhalten, der durch eine Dampfschlange erhitzt wird. Die Wiedererhitzung des expandirten Dampfes kann auch durch einen Dampfmantel oder durch heisse Luft, ein Metallbad oder in anderer passender Weise erfolgen. Der Dampf, der auf die angegebene Weise verdünnt und wieder erhitzt worden ist, geht durch das Rohr *e* und wird durch das durchlöcherte Vertheilungsrohr *b* in die zu destillirende Masse eingeführt, wodurch eine schnelle Destillirung der Masse veranlasst und das Destillat in den Condensator *B* überführt wird, wo es condensirt und darauf in die Vorlage *C* fliesst, aus der es entfernt und concentrirt werden kann.

Anlagen zur Gewinnung von Glycerin aus Fetten, welche der Seifenfabrikation zugeführt werden sollen, werden besprochen (Seifenf. 1896, 678). Erforderlich für eine Fettspaltungsanlage sind: 1 Hochdruckkessel (20 qm Heizfläche), 1 Autoclav, 1 Schmelzgefäss (verbleit), 1 Ausblasgefäss (Absetzgefäss), 2 verbleite Gefässe (Säure- und Wasserwaschung), 1 Glycerinconcentrationsvorrichtung und eine Niederdruck-Dampfanlage, die wohl in den meisten Fabriken als vorhanden vorausgesetzt werden kann. Rentabel wird eine derartige Anlage erst dann, wenn wöchentlich wenigstens 50 hk Fett gespalten werden. Die Anlage kostet 25 000 bis 30 000 M. Die Kosten der Fettspaltung sind für 100 k auf rund 3,50 M. zu veranschlagen. Das gewonnene Glycerin beträgt 9 bis 10 Proc. vom Fettgewicht. Bei einer wöchentlichen Verarbeitung von 5000 k eine Glycerinausbeute von 9,5 Proc. angenommen, ergeben

50 × 3,50 = 175 M. Unkosten
50 × 9,5 = 475 k Glycerin von 78° B. à 100 M. = 475 M.
Gewinn = 300 M.,

davon kommen die allgemeinen Spesen (Arbeitslöhne wurden aber bei den obigen 3,50 M. schon mitgerechnet) in Abzug. Bei den heutigen Glycerinpreisen ist also die Sache rentabel, und da voraussichtlich noch weitere Preissteigerungen in diesem Artikel zu erwarten sind, so ist bei einer grösseren Fettverarbeitung eine Spaltungsanlage zu empfehlen. Für einen Kleinbetrieb eignet sich aber ein derartiges Verfahren keinesfalls.

Firnisse, Anstriche.

Zur Herstellung von Firnissen, Siccativen und fetten Lacken empfiehlt H. Rütgers (D. R. P. Nr. 88616) eine Lösung von Manganborat in Glycerin als Trockenmittel. 200 k rohes Leinöl werden in einem Kessel langsam und unter öfterem Rühren auf 200 bis 220° erhitzt, bis das Oel licht gelblich geworden ist. Hierauf wird der Kessel vom Feuer genommen. Man lässt den Inhalt bis auf etwa 150° abkühlen und gibt unter starkem Umrühren 1 k borsaures Mangan, gelöst in 2 k Glycerin, hinzu, wobei eine ziemlich heftige Oxydationswirkung wahrzunehmen ist. Nachdem noch einige Zeit gerührt worden ist, lässt man den fertigen Leinölfirniss erkalten; um das freiwerdende Wasser des Glycerins und sonstige vorhandene Feuchtigkeit zu binden, gibt man gleich bei Beginn der Operation 3 k entwässerten Zinkvitriol hinzu. — 4 k rohes Leinöl, 20 k Singapore Damar, 5 k helles Harz, 2 k reiner Kalk und 75 k Terpentin werden unter Erhitzen in Lösung gebracht. Sobald der Terpentin kocht, wird der Kessel vom Feuer entfernt und unter starkem Rühren 1 k borsaures Mangan, gelöst in 2 k Glycerin, hinzugegeben. Man erhält direct ein klares und verwendbares Product von unerreichter Trockenkraft und von Farbe wie heller Weisswein. Obwohl bei der Fabrikation rohes Leinöl verwendet wird, trocknet der Firniss auf Glas gestrichen in 10 bis 15 Minuten.

Zur Herstellung von Anstrichfarben wird nach J. v. Brenner (D. R. P. Nr. 86252) reines Weichharz, wie es als sogen. Rinnharz direct von den Nadelhölzern gewonnen wird, durch Behandlung mit Schwefel in Gegenwart eines Alkali und bei entsprechender Temperatur sulfirt und dadurch zur Aufnahme von metallischen, erdigen oder pflanzlichen Farbstoffen oder anderen Zusätzen und Mischungen geeignet gemacht. Bei Ausführung des Verfahrens wird in eine siedend heisse, starke Aetznatronlösung Schwefel, am besten in Form von Schwefelblumen, eingetragen, vortheilhaft in solcher Menge (50 Th. Schwefelblumen auf 200 Th. Aetznatron), dass die heisse Flüssigkeit eine dunkelbraune Färbung annimmt. In diese Flüssigkeit wird das Rohharz (1000 Th.) eingebracht und unter öfterem Umrühren ungefähr $^1/_2$ Stunde lang bei 100° gekocht; die derart sulfirte und homogen gewordene Masse wird eine Stunde lang auf einer Temperatur von 70 bis 80° erhalten und sodann abkühlen gelassen, wodurch das sulfirte Harz sich zu Boden setzt und fest wird, so dass die etwa im Ueberschuss vorhandene Schwefellösung leicht abgegossen werden kann. — Um eine besser und rascher trocknende Grundirmasse herzustellen, oder zum Zwecke der Erzeugung geeigneter Mal- und Anstrichfarben, wird das sulfirte Harz mit Mineralsäure behandelt. Zu diesem Zwecke wird das sulfirte Harz geschmolzen und dann verdünnte Salzsäure (80 Th. Salzsäure und 80 Th. Wasser) oder eine andere mineralische Säure zugesetzt; die Mischung wird unter zeitweiligem Umrühren etwa $^1/_2$ Stunde lang bei 100° gekocht, sodann $^1/_2$ bis 1 Stunde lang auf einer Temperatur von 70 bis 80° erhalten und

nach dem Abkühlen die Salzsäure abgegossen und die Harzmasse durch Auswaschen mit Wasser oder besser mit einer verdünnten alkalischen Lösung neutralisirt, um alle in derselben enthaltene Salzsäure zu entfernen. — Das auf diese Weise bereitete Harzpräparat erstarrt binnen kurzer Zeit zu einer consistenten Masse, die sich bei einer Temperatur von 30 bis 60° sehr leicht in Terpentinöl, Leinöl, sowie auch in Mineralölen löst und zur Erzeugung von Anstrich- oder Malfarben vorzüglich geeignet ist, da sie ohne jedwede weitere Behandlung und ohne weitere Zusätze die Eigenschaft von Siccativen besitzt. Das Zusetzen der Farben kann hierbei vor oder nach dem Oelzusatz durch Verreiben im warmen Zustande erfolgen.

Druckfarbenfirniss von B. Hiebsch (D. R. P. Nr. 87 730) besteht aus 16 Th. Petroleum, 4 Th. Glycerin, 4 Th. Firniss, 1 Th. Salmiakgeist (spec. Gew. 0,960), 1 Th. Wasser. Für Goldfarben wird diese Vorschrift in folgender Weise geändert: 10 Th. Petroleum, 10 Th. Glycerin, 4 Th. Firniss, 1 Th. Salmiakgeist (spec. Gew. 0,960), 1 Th. Wasser. Diese Bestandtheile werden in einem Gefäss gemischt und dann stehen gelassen. Schon nach zweistündigem Stehen kann die Flüssigkeit, nachdem sie vorher geschüttelt worden ist, in Gebrauch genommen werden. Diese Flüssigkeit wird der in üblicher Weise mit Firniss zubereiteten Farbe so lange zugesetzt, bis letztere genügend flüssig ist.

Zur Herstellung eines Anstriches für Schiffswände u. dgl. werden nach J. Mc. Lintock (D. R. P. Nr. 88 366) 20 k Zinkoxyd und 6 *l* Leinöl gut gemischt. Hierauf werden 14 k Talg in einem Gefäss mit Dampf mehrere Stunden erhitzt, bis die Masse frei von Feuchtigkeit ist. Die Mischung von Zinkoxyd und Leinöl wird nun zu dem erhitzten Talg zugegeben und mit diesem gründlich gemischt. Nach dem Abkühlen wird ein Verdünnungsmittel in der folgenden Weise zugefügt: 7,5 *l* Naphta, Benzol o. dgl., 3 k Damargummi und 1 k Colophonium werden in einem luftdicht verschlossenen Behälter mit der obigen Mischung zusammengebracht und dann wird durch Schütteln der warmen Mischung die Lösung erzielt. Nach dem Erkalten, etwa nach 24 Stunden, befindet sich das Zink in der Masse fein vertheilt.

Wasserglasanstrichmasse. Nach J. Schweig (D. R. P. Nr. 86 941) werden in 100 Th. heissem Wasser 4 Th. Borax und ebenso viel Potasche aufgelöst. Nach vollständiger Auflösung wird die Mischung mit 100 Th. Natronwasserglas innig vermengt.

Anstrich für Metallgegenstände, besonders für Conservenbüchsen. Nach C. F. Hohenberg (D. R. P. Nr. 86 942) wird Permanentweiss ($BaSO_4$) mit Eiweiss zu einem Brei bei gewöhnlicher Temperatur eingerührt. Mit diesem Brei werden die Innenwandungen der zu behandelnden Gefässe, nachdem dieselben mit Soda o. dgl. gereinigt worden sind, angestrichen. Alsdann lässt man den Anstrich in der Wärme trocknen, bis er ganz hart geworden ist, worauf man eine zweite Schicht des Breies aufträgt und nochmals trocknet. Hierauf lässt man auf den Anstrich Wasserdampf oder auch kochendes Wasser einwirken,

wodurch das Eiweiss zum Gerinnen gebracht wird. Den getrockneten Anstrich tränkt man alsdann noch mit Eiweiss, lässt wieder trocknen und behandelt schliesslich nochmals mit Dampf oder mit heissem Wasser. Zuletzt kann man dem Anstrich noch einen Ueberzug von Collodium geben, doch ist dies nicht unbedingt nothwendig.

Zur Herstellung eines wetterfesten Ueberzuges für Gemälde u. dgl. werden nach E. Pilz (D. R. P. Nr. 86 740) 100 Th. absoluter Alkohol mit etwa 2 bis 3 Th. dickem Terpentin durch Schüttelung vereinigt und nach Lösung des letzteren noch etwa 5 Th. Kampher zugegeben. Hierauf werden etwa 10 Th. Pyroxylin, welches mit einer Mischung von etwa 10 Th. Eisessig und Methylalkohol befeuchtet und zur leichten Quellung gebracht worden ist, in die zuvor beschriebene Lösung gegeben. Das Ganze wird in der Wärme absetzen gelassen, wobei sich die in dem fertigen Product enthaltenen Wassertheile abscheiden können. Die überstehende Flüssigkeit gibt das gebrauchsfähige Fabrikat.

Zanzibar-Copal untersuchte Stephan (Arch. Pharm. 234, 552). Der Copal enthielt:

Trachylolsäure $C_{56}H_{88}O_8$	80 Proc.
Iso-Trachylolsäure	4
Resene (α- und β-Copal-Resen)	6
Verunreinigungen	0,42
Asche	0,12

Bitterstoff und ätherisches Oel, welche nicht quantitativ bestimmt wurden, sowie Verluste betrugen zusammen 9,46 Proc.

Guajakharz enthält nach O. Doebner und E. Lücker (Arch. Pharm. 234, 590):

in Alkohol löslicher Theil (Extract)	Guajakharzsäure . . .	11,15 Th.
	Guajakonsäure . . .	50,00
	Guajacinsäure (β-Harz) .	11,75
in Alkohol unlöslicher Theil	Rückstand hiervon Asche 2,10 Th. Gummi 9,64	24,96
	Verlust	2,14

Harzsaure Metalloxyde und deren Verwendung für Firnisse bespricht H. Amsel (Z. angew. 1896, 429).

Siccative bespricht ausführlich M. Weger (Z. angew. 1896, 531); er ist mit verschiedenen Ausführungen Amsel's durchaus nicht einverstanden.

Zur Herstellung von Gewebe-Dachpappe wird nach R. Wiggert (D. R. P. Nr. 85 563) Juteleinen mit Leinölfirniss getränkt und auf der Oberseite mit einem Gemisch von demselben mit Glätte, Kreide oder Erdfarbe bestrichen und darauf mit gemahlenem Sandstein bestreut.

Zur Gewinnung eines Klebstoffes aus den Kernen des Johannesbrotes werden dieselben nach P. C. D. Castle (D. R. P. Nr. 89 435) bei 70 bis 80° ausgelaugt.

Pflanzengummi aus den Früchten der Mesembrianthemumarten nach R. M. Olivares (D. R. P. Nr. 89 028).

Kautschuk u. dgl.

Mischwerk für Kautschuk von J. E. Davis (D. R. P. Nr. 86 297).

Reinigung von Guttapercha. Nach E. Sérullas (D. R. P. Nr. 88 955) wird das Guttapercha enthaltende Rohmaterial zur Reinigung mit Alkalien unter Druck behandelt, darauf mit einem Lösungsmittel, z. B. Toluol, extrahirt und die filtrirte Lösung durch Aceton oder Essigäther gefällt. Der Niederschlag, welcher nur die wesentlichen Bestandtheile der reinen Guttapercha: Fluavil, Alban und Gutta-Kohlenwasserstoff, enthält, wird in einer Filterpresse abfiltrirt und mit dem Fällungsmittel ausgewaschen. Als Rohmaterial dienen besonders die Blätter, sowie auch das Holz und die Rinde des Guttaperchabaumes Isonandra-Percha und schlechte Guttapercha-Sorten, z. B. von dem Baume Bassia Parkii.

Einrichtung zur Herstellung von Hohlkörpern aus Gummi. Nach E. Meyer (D. R. P. Nr. 84 957) werden die Ränder der Hohlkörpertheile in der Weise nach Art eines Flantsches in einer Ebene zusammengefügt, dass der Flantsch bei der weiteren Bearbeitung des Hohlkörpers in dessen Oberfläche zurücktreten kann.

Verfahren zum Vulcanisiren von Kautschuk mit Chlorschwefel. Nach Ch. Dreyfuss (D. R. P. Nr. 88 236) dient zum üblichen Verdünnen des Chlorschwefels statt Schwefelkohlenstoff oder Benzin Benzol, welches nicht so gesundheitsschädlich wie Schwefelkohlenstoff ist und in den vulcanisirten Gegenständen keinen üblen Geruch hinterlassen soll. Man verwendet auf 5 Th. Chlorschwefel 100 Th. Benzol des Handels vom Siedepunkt 82 bis 100°.

Herstellung von Kautschuksurrogaten mit Hilfe von Schwefel und Chlorschwefel nach J. Altschul (D. R. P. Nr. 84 397). Während man bisher zur Herstellung der unter der Bezeichnung „Factis“ gebräuchlichen Kautschuksurrogate trocknende Oele entweder mit Schwefel oder aber mit Chlorschwefel behandelte, werden unter Ersparniss an Chlorschwefel werthvolle schwefelreiche, aber chlorarme Surrogate dadurch erhalten, dass man vor der Behandluug der Oele mit Chlorschwefel ihre Schwefeladditionsproducte durch Erhitzen mit Schwefel auf 140 bis 160° bildet. Man erhitzt 1 k Leinöl mit 100 g Schwefel $1\frac{1}{2}$ Stunde auf 140 bis 160°, verrührt das so erhaltene Schwefelleinöl mit 100 bis 120 g Chlorschwefel, S_2Cl_2, unter Zusatz eines Verdünnungsmittels wie Benzin oder Schwefelkohlenstoff, zerreibt das Product und verdunstet das Verdünnungsmittel und die gebildete Salzsäure.

Hartgummiähnliche Masse. Nach F. G. Kleinsteuber (D. R. P. Nr. 84 065) löst man verschiedene Copalsorten für sich in ätherischen Lösungsmitteln auf, giesst die Lösungen zusammen und

durchmischt sie, dampft die Mischung ein, trocknet und mahlt sie und versieht sie mit einem Zusatz von Pflanzenfasern, oder aber man mischt schon die Lösung mit den Fasern und trocknet dann die Mischung. In beiden Fällen wird dann für die Verarbeitung die Masse geschmolzen, in Formen gepresst und unter Druck erkalten gelassen. Aus der Masse gepresste, durchbohrte Gegenstände, besonders Pfeifenspitzen, zeichnen sich dadurch aus, dass sie sich leicht biegen lassen.

Herstellung eines hartgummiähnlichen Stoffes aus Copalharzen. Nach F. G. Kleinsteuber (D. R. P. Nr. 87 673) werden die gemahlenen Copalsorten direct oder nach vorheriger scharfer Trocknung mit Alkohol behandelt und die bei dieser Behandlung verbleibenden Rückstände in ätherischen Lösungsmitteln (Aether, Chloroform) gelöst, worauf man die erhaltenen alkoholischen und ätherischen Lösungen mit einander mischt. Um den hartgummiähnlichen Stoff auch säurefest zu erhalten, wird die den Harzen zugemischte vegetabilische Faser ganz oder theilweise durch Asbestfasern ersetzt.

Zur Herstellung von Hohlkörpern aus Celluloidplatten werden nach Schreiner & Sievers (D. R. P. Nr. 86 631) zwei Celluloidfolien durch Zusammenpressen an den Rändern flantschartig mit einander vereinigt und durch das bekannte Aufblaseverfahren zu einem Hohlkörper gestaltet. Nachdem die flantschartigen Ränder abgetrennt worden sind, ist eine feste Verbindung der schmalen Kanten der geformten Folien (ohne Ueberlappung) hergestellt.

Vorrichtung zum Ueberziehen oder Imprägniren von Stoffen mit Celluloidlösung u. s. w. Nach A. Gray (D. R. P. Nr. 87 684) wird eine vollständige Wiedergewinnung des Lösungsmittels dadurch ermöglicht, dass die Dämpfe, welche sich in dem die Auftragorgane umschliessenden Gehäuse und in der Trockenkammer bilden, aus der Trockenkammer mittels eines Flügelrades oder dergleichen durch den Condensator geleitet werden, der den grössten Theil des Lösungsmittels verdichtet, während der noch flüchtige Theil wieder in den Trockenraum zurückgelangt.

Pressplatte für Kautschuk u. dgl. von J. Wood (D. R. P. Nr. 85 642). — Bohrmaschine für Horn u. dgl. von Kolbe & Cp. (D. R. P. Nr. 88 450).

Zur Herstelung einer plastischen Masse erwärmt man nach O. Schönfeld (D. R. P. Nr. 85 886) Milch auf etwa 60°, setzt eine beträchtliche Menge Borax zu, erhitzt weiter auf etwa 90° unter-Zusatz von Chlorbaryum oder einem anderen, die Ausscheidung des Caseïns bewirkenden Mineralsalz, wäscht und presst den gebildeten Niederschlag aus und zermahlt ihn unter Zusatz von Essigsäure oder von Soda oder einem anderen Lösungsmittel für Caseïn. Aus der so erhaltenen Masse kann man in durch Dampf erhitzten Formen Platten pressen, welche solchen aus Knochen oder aus Celluloid ähnlich sind.

Herstellung plastischer Körper aus Asbestfaser. Nach L. Grote (D. R. P. Nr. 89 542) wird Asbestfaser mit einer Mischung

von Leimlösung, Wasserglas und Formaldehydlösung getränkt, durch Abpressen von der überschüssigen Flüssigkeit befreit, in eine Lösung eines Thonerde-, Baryt- oder Strontian-Salzes gebracht, wodurch sie pergamentartig werden soll, getrocknet und pulverisirt und nunmehr als Füllmittel, unter Benutzung der obigen Mischung von Wasserglas, Leim und Formaldehyd als Bindemittel und unter Zusatz von etwas Bleiglätte zu Gegenständen (Platten, Rohren, Bottichen, Accumulatorenkästen) gepresst.

Herstellung von Gelatine- oder Celluloidflittern mit Perlglanz. Nach K. Wirth (D. R. P. Nr. 88442) bestreicht man, anstatt, wie bisher üblich, das Fischsilber (Fischglanz) der Gelatine- oder Celluloidmasse vor dem Giessen der Folien zuzusetzen, aus welchen die Flitter ausgestanzt werden, die Folien mit einem Gemisch von Fischsilber, Gelatine, Wasser und Spiritus, und erzeugt so Perlglanz auf den Folien bezw. Flittern.

Zum Dichten der Luftschläuche reibt A. Riefenstahl (D. R. P. Nr. 89402) die Innenfläche des Luftschlauches mit einem aus Glycerin und Talk bereiteten Brei ein.

Plastische Masse, genannt Cellulodine, besonders für die Fabrikation von Flintenkugeln zum Blindschiessen. Nach U. Marga (D. R. P. Nr. 85235) schichtet man von der Herstellung her noch feuchte Nitrocellulose abwechselnd mit reinem Cellulosestaub, mischt beides innig durch sorgfältiges Durchkneten, tränkt das Gemisch mit einem Gemisch von Alkohol und Aether, und formt den entstandenen weichen dehnbaren Teig zu Gegenständen. Flintenkugeln zum Blindschiessen aus dieser Masse verfallen vollständig zu Pulver.

Celluloid von Aras in Krefeld hat nach „Erfind. u. Erfahr." folgende Zusammensetzung:

Binitrocellulose	100 Th.
Zinkoxyd	30
Kampher	48
Ricinusöl	20
Alkohol 95°	65
Ultramarinblau	0,1

Eisengehalt der Fluorwasserstoffsäure, welche in Guttaperchaflaschen aufbewahrt wurde, rügte Heräus (J. 1895, 513). Hierzu ist zu bemerken, dass reines Guttapercha keine wägbaren Mengen Eisen enthält. Durch die Preisdrückereien verschiedener Zwischenhändler, welche die Flaschen nicht stückweise, sondern pro Kilo beziehen wollen, haben sich Fabrikanten gefunden, welche dem Guttapercha ziemliche Mengen des schweren Eisenoxyds zusetzen, um das Gewicht zu erhöhen und so wieder auf ihre Kosten zu kommen. Andere benutzen zur Herstellung solcher Flaschen keine frische Guttapercha (weil zu theuer), sondern alte Riemen, die in Zuckerfabriken lange Jahre als Transporteure gedient haben und meistens mit einer dicken Rostkruste bedeckt sind. Um eisenfreie Guttaperchaflaschen zu er-

halten, ist es nur nöthig, sich an eine gewissenhafte Fabrik zu wenden und vorzuschreiben, dass die Flaschen aus reiner Guttapercha bestehen und keine fremden Beimischungen enthalten. (Z. angew. 1896, 121.)

Ersatz für Guttapercha. Nach Seeligmann[1]) wurde schon seit längerer Zeit eine ganze Reihe von Substanzen für Kabelisolationen vorgeschlagen, welche eine ökonomischere Isolirung vorstellen, eine grössere Widerstandsfähigkeit gegenüber der Oxydation, den Temperaturschwankungen, den Insectenangriffen und allen anderen zerstörenden Einflüssen darbieten sollen. Die meisten dieser Substanzen besitzen schliesslich ganz bedeutende dielektrische Eigenschaften, allein bei keiner einzigen konnte man eine so grosse Unveränderlichkeit bei längerem Liegen unter Wasser bemerken, wie bei Guttapercha. Es wurde auch die Anwendung von Paraffin versucht, allein dieses Kohlenwasserstoffgemenge ist zu brüchig und man bedient sich seiner nur, um die Enden der mit Guttapercha umhüllten Kabel vor der Berührung mit Luft zu schützen. Sodann versuchte man es mit Ozokerit. Mit kleinen Mengen Kautschuk verbunden, entstehen aus dem Ozokerit weiche plastische Producte, welche bezüglich der Isolationsfähigkeit und Widerstandskraft mit Kautschuk wetteifern können. Henly wendet den Ozokerit in folgender Weise an: Der verzinnte Kupferdraht wird erst mit reinem Kautschuk belegt, sodann mit isolirendem Erdmateriale (Asche o. dgl.), sodann mit einer schwarzen Composition, deren Zusammensetzung geheim gehalten wird, und schliesslich mit Ozokerit. Die Seele wird in eine mit Ozokerit getränkte Filzlage eingehüllt. Die Isolirung dieser Kabel scheint sich bis auf 5000 Megohms die Seemeile zu erheben, nach 5 Minuten Elektrisirung und 24stündiger Lagerung in Wasser von 24°. — Nigrite. Wenn man Kautschuk und die Rückstände der Ozokeritdestillation bei der niedrigsten Temperatur, welche für den plastischen Zustand erforderlich ist, zusammenknetet, erhält man eine Masse, welche in mechanischer Hinsicht der Guttapercha bei weitem überlegen ist; sie ist dem Einflusse der Wärme gegenüber weniger empfindlich, als Kautschuk, besitzt eine grössere elektrische Isolationsfähigkeit als Guttapercha und eine bemerkenswerth geringere Leistungsfähigkeit als diese. Clark, Muirhead u. A. haben damit Kabel isolirt, welche während mehrerer Jahre sehr gute Resultate lieferten. Zu erwähnen ist noch das Product, welches durch Destillation des weissen Birkentheeres gewonnen wird, den Kautschuk Bruce-Warren, ferner die dielektrische Masse, welche für die Kabel Brooks angewendet wird, und die aus Harzen und schwarzen Harzölen bei gewöhnlicher Temperatur vermischt werden.

Zur Untersuchung von Guttapercha bestimmt J. Montpellier (J. appliq. 1896, 1) den Wassergehalt, Aschengehalt, dann durch Auslaugen mit Alkohol den Gehalt an Fluavil und Alban.

1) Le caoutchouc et la guttapercha, Paris 1895; Chem. Rev. 1896 Nr. 34.

Gerberei, Leim.

Gerbmittel. Gerbstoffbestimmung. B. Weiss (Gerber 1896, Sonderabdr.) bespricht die Arbeit von Cerych (J. 1895, 1090). Es scheint, dass bei dem Mitrowitzer Extracte die Menge des Unlöslichen etwas grösser wird, je mehr Extract auf dasselbe Volumen gelöst wird. Es ist anzunehmen, dass die Ursache dieses Verhaltens darin liegt, dass das Unlösliche hier nicht Ellagsäure allein, sondern neben dieser eine Gerbstoffmetallverbindung ist, die nicht so völlig unlöslich als jene ist. Es ist sehr schwer, dafür exacte Zahlen anzuführen, da es z. B. bei 5 g Extract auf 1 *l* gelöst, sehr schwer ist, in kurzer Zeit ein vollkommen klares Filtrat zu erzielen und bei längerer Dauer des Filtrirens andere Einflüsse, wie Temperatur und Verdunstung, diese Differenz von 4 bis 5 mg, auf die es hier ankommt, sehr beeinflussen. — Die in Frage kommenden Temperaturen sind von wenig Einfluss. — Weiss empfiehlt bei der ursprünglichen Form des Hautfilters zu verbleiben. Freilich ist dabei ein wesentliches Erforderniss, dass das Hautpulver gut ist; darunter versteht er eine solche Beschaffenheit desselben, dass es nur so wenig wasserlösliche Stoffe enthält, dass die zur Bestimmung der Nichtgerbstoffe verwendete Lösung mit etwas klarer Gerbstofflösung versetzt keine oder nur eine ganz schwache Trübung gibt, und dass es weiter so wollig ist und nur so fest in das Rohr gestopft wird, dass das Durchfeuchten desselben mit der Lösung nicht viel länger als 2 Stunden dauert und ebenso lange das Absaugen der 30 + 100 cc. Cerych schlägt nun vor, das Hautpulver vorher mit Wasser so lange zu waschen, bis letzteres mit Gerbstofflösung sich nicht trübt, es dann mit Papierbrei zu mischen, einigemal mit Alkohol zu behandeln, rasch zu trocknen und wieder zu mahlen. Man kann sich leicht überzeugen, dass ein gutes Hautpulver durch diese Behandlung nicht viel besser wird. Es wurde z. B. ein Hautpulver, von dem 10 g mit 200 cc Wasser durch 4 Stunden stehen gelassen, in 100 cc des Filtrates einen Rückstand von 0,074 g ergaben, mehrere Male mit viel Wasser gewaschen und abgepresst, bis keine Trübung mit Gerbstofflösung mehr eintrat, dann mit Alkohol behandelt, getrocknet und wieder gemahlen. Wurden 10 g desselben wie oben behandelt, so ergab das Wasser jetzt doch wieder eine Leimreaction und enthielten 100 cc statt 0,074 jetzt 0,052 g. Es wurde dies vielfach beobachtet, dass, wenn man Hautpulver oder auch Hautstückchen noch so lange mit Wasser gewaschen und dann sehr vorsichtig getrocknet hatte, das neuerlich befeuchtete Hautpulver oder die Hautstückchen doch wieder lösliche Stoffe an das Wasser abgaben. Es führte dieses Verhalten auf die Vermuthung, dass trotz aller Vorsicht sowohl bei der Behandlung mit Wasser als beim Trocknen fortwährend geringe Zersetzungen der Hautsubstanz stattfinden; um diese hintanzuhalten, wurden dem ersten Wasser verschiedene Antiseptica — Quecksilberchlorid, Lysol, Salicylsäure — beigemischt, aber ohne vollständigen Erfolg. Immer ergab das neuerlich befeuchtete Hautpulver eine, wenn auch sehr schwache

Leimreaction. Dies ist nur so zu erklären, dass der Uebergang von Haut in Leim nicht blos beim Kochen mit Wasser, sondern, wenn auch nur langsam, bei jeder Temperatur stattfindet. Es wurde mit solchem Hautpulver eine Reihe von Gerbstoffbestimmungen gemacht: Hautpulver mit Lysol behandelt ergab 0,477 g statt der mit dem gewöhnlichen guten Hautpulver erhaltenen 0,472 g. Hautpulver mit Quecksilberchlorid behandelt ergab 0,402 g statt der mit dem gewöhnlichen guten Hautpulver erhaltenen 0,408 g. — Eine grössere Sicherheit bringt also das gewaschene Hautpulver nicht. Hautpulver mit Papier gemischt ergab 0,437 statt 0,447 mit dem gewöhnlichen. Beim Arbeiten mit einem solchen mit Papierfaser gemischten Hautpulver sieht man aber sofort den Vortheil desselben ein. Während nämlich das gewöhnliche Hautfilter nach dem Durchgange der Gerbstofflösung nur in einer kaum fingerdicken Schicht ganz durchgegerbt, in den oberen Schichten aber nur in den Seitenpartien gefärbt, innen aber fast ganz unverändert weiss ist, bemerkt man, dass das mit dem gemischten Hautpulver gefüllte Filter fast bis zur Hälfte ganz gleichmässig erscheint, d. h. während im ersten Falle die Flüssigkeit fast nur längs der Filterwand abgesaugt wird, geschieht dies im letzteren mehr durch die ganze Masse hindurch. Von besonderem Vortheil erscheint ein solches Hautpulver dadurch, dass man dadurch viel leichter in der Lage ist, die Filter immer gleichmässig zu stopfen, so dass das Durchgehen der Gerbstofflösung durch das Filter immer dieselbe kurze Zeit von 2 bis 3 Stunden dauert. Man kann es durch viele Uebung dazu bringen, die Filter auch mit Hautpulver allein gleichmässig herzurichten, jedoch mit dem gemischten ist dies weitaus leichter. Gerade diese Ungleichheit der Filter und die dadurch bedingte ungleiche Schnelligkeit des Durchfiltrirens verursacht Differenzen in den Nichtgerbstoffen, wie sie durch keinen anderen Umstand bedingt werden. Es ergab sich z. B. bei einem und demselben Hautpulver für die Nichtgerbstoffe, wenn das Durchlaufen 2 Stunden dauerte 0,479, wenn es 8 Stunden dauerte 0,459 oder wenn das Durchlaufen 2 Stunden dauerte 0,402, wenn es 8 Stunden dauerte 0,382. Aehnliche Differenzen traten wohl auch bei mit Lysol oder $HgCl_2$ behandeltem Hautpulver auf, aber sie lassen sich bei letzterem viel leichter vermeiden. — Weiss zertheilt 35 g reines, ungeleimtes Filtrirpapier in 2 *l* einer 2proc. Lysollösung, gibt dann 100 g Hautpulver hinein und lässt sie einige Stunden damit stehen. Dann lässt er die Lysollösung durch einen nur in der Spitze mit einem kleinen Filter bedeckten Trichter abtropfen, presst aus und wiederholt diese Behandlung noch einmal mit reinem Wasser und zweimal mit Alkohol (zuerst mit einem schon einmal gebrauchten und wieder abdestillirten, verdünnten, dann mit frischem starken), wobei er aber nur kurze Zeit mit der Flüssigkeit stehen lässt. Das in kurzer Zeit trockene Hautpulver mahlt er nochmals und füllt für die Analyse 6,5 bis 7 g desselben so in das Rohr ein, dass in 2 bis 3 Stunden das Durchfeuchten und Absaugen beendet ist. Er ist überzeugt, dass bei Einhaltung dieser Arbeitsweise die Differenzen zwischen verschiedenen

Analytikern sich noch unbedeutender, als sich bisher ergaben, herausstellen werden.

Gewichtsanalytische Gerbstoffbestimmung. Nach L. Maschke (Dingl. 302, 46) schreibt die Schüttelmethode vor, einen sogen. Hautfactor zu bestimmen; d. h. diejenigen Stoffe zu bestimmen, welche das zu gebrauchende Hautpulver an dieselbe Menge destillirten Wassers abgibt, die man bei den Analysen als Filtrat vom Hautpulver, den sogen. Nichtgerbstoffen, zum Eindampfen verwendet, beiläufig gewöhnlich 50 cc. Dieser Hautfactor wird von den Nichtgerbstoffen subtrahirt, bevor diese von dem Gesammtextract abgezogen werden, um die gerbenden Stoffe zu erhalten. Hierin liegt der Fehler, welcher um so grösser ist, je grösser der Hautfactor, d. h. je schlechter das Hautpulver ist. Die löslichen Stoffe eines Hautpulvers sind zum grössten Theile Leim- und Eiweissstoffe, welche durch das Kälken oder Schwitzen der Blösse eben in einen mehr löslichen Zustand übergeführt worden sind. Diese Stoffe gehen wohl durch Wasser in Lösung, sie werden jedoch durch Gerbbrühen gefällt werden, und zieht man den Löslichkeitsfactor für Wasser auch bei der Analyse eines Gerbmittels ab, so verringert man die Nichtgerbstoffe um so mehr, je grösser der Hautfactor ist, ja es ist sogar soweit gekommen, dass die Nichtgerbstoffe vor dem Abziehen des Hautfactors überhaupt schon geringer waren als der Hautfactor für sich allein. — Es erhellt gleichzeitig, dass bei einem sehr guten Hautpulver, d. h. bei einem solchen mit sehr kleinem Hautfactor, wo von den Nichtgerbstoffen demnach sehr wenig in Abzug gebracht wird, der Fehler auch nur ein sehr kleiner sein kann. — Bei folgenden Versuchen betrug der Hautfactor des einen Hautpulvers für 50 cc destillirten Wassers 0,039, der des anderen schlechten 0,1725:

Material	Hautfactor 0,039		Hautfactor 0,1725		Differenz
	Gerbende Stoffe	Nichtgerbstoffe	Gerbende Stoffe	Nichtgerbstoffe	Gerbende Stoffe
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Eichenholzextract	25,20	20,00	34,80	10,20	9,60
„	26,00	20,50	40,90	5,60	14,90
„	26,50	12,90	38,30	2,00	11,80
Quebrachoholzextract	57,20	12,20	68,20	—8,10	11,00
„	74,30	12,80	87,20	—	12,90
„	70,30	14,30	79,30	5,60	9,00
Quebrachoholz	19,20	1,80	22,50	—1,50	3,30
„	20,40	0,70	22,40	—1,30	2,00
Valonea	23,30	15,10	31,00	7,30	7,70
„	27,80	12,10	36,00	4,20	8,20
Fichtenrinde	13,10	9,00	17,40	3,10	4,30
„	13,60	8,80	19,60	2,80	6,00
Acazienrinde	36,80	11,60	44,30	5,10	7,50

Die Differenzen sind in den meisten Fällen ganz bedeutend und sprechen zur Genüge für sich. Sie sind um so grösser und müssen es

auch sein, je mehr Nichtgerbstoffe das Material überhaupt enthält. Da es nun kein Hautpulver gibt, welches gar keine Stoffe an Wasser abgibt, man diese Stoffe bei der Analyse nicht vernachlässigen darf, weil nicht anzunehmen ist, dass sie alle durch Gerbbrühen gefällt werden, sondern auch ein Theil in Lösung bleibt, so erübrigt vorläufig nichts anderes, als mit einem Hautpulver zu arbeiten, welches so wenig wie möglich auswaschbare Stoffe enthält. Bei der Verschiedenartigkeit des Materials, welches zur Herstellung des Hautpulvers verwandt wird, ferner bei der verschiedenen Bereitungsweise desselben wird es nicht möglich sein, den gleichen oder nur annähernd gleichen Hautfactor zu erhalten. Würde man diesen erhalten können, so wäre schon insoweit geholfen, als die erlangten Resultate bei der Bestimmung der gerbenden Stoffe ein und desselben Gerbmaterials durch verschiedene Chemiker gleichmässige würden. Hieran würde sich noch als Fehlerquelle die verschiedenartige Ausführung der Gerbstoffanalyse sowie verschiedene Concentrationen der Lösungen für die Analyse reihen; derselbe Einwand, der gegen die Löwenthal'sche Methode seiner Zeit gemacht wurde, nämlich, dass nur bei ganz gleichmässiger Arbeit der verschiedenen Chemiker gleichmässige Resultate erhalten werden können, wird auch der gewichtsanalytischen Methode, trotz ihrer vielen Vorzüge vor der Löwenthal'schen, gemacht werden. Abhilfe dagegen gibt es auch heute nur wie damals in der Weise: Aufruf an alle Fachchemiker zur Zusammenkunft behufs Vereinbarung einer einheitlichen Arbeitsmethode für die Ausführung der gewichtsanalytischen Gerbstoffbestimmung.

Herstellung von Tanninextract. Nach Fuchs und Schiff (Chemzg. 1896, 928) hatte eine Fabrik die Klärung der Gerbstoffauszüge dadurch erreicht, dass dem Dünnsafte von 2,2° Bé. auf 10 hl 0,94 k Albumin in Lösung bei 50° zugesetzt und sodann durch Erhitzen auf 60° Coagulirung bewirkt wird. Dass bei einer solchen Verwendung des Albumins auch gelöster Gerbstoff ausgefällt und dadurch ein Productionsverlust verursacht werden könnte, war höchst wahrscheinlich bei Erwägung der Schwerlöslichkeit von Albumintannat. Um die Grösse dieses Verlustes nachzuweisen, wurden folgende Analysen vorgenommen: 1. des undecolorirten Saftes, 2. des ohne Albumin geklärten Saftes, 3. des mit Albumin behandelten Saftes, 4. des Extractes aus dem Betriebe, 5. der in der Fabrik abfallenden Bluterde. Der undecolorirte Dünnsaft von 2,2° Bé. ergab folgende Werthe, bezogen auf 1 k:

Löslicher Gerbstoff	18,959 g
„ Nichtgerbstoff	13,174 „
Unlösliches	1,481 „
Asche	0,986 „
Wasser	965,40 „

Dieser Dünnsaft wurde durch Filtration geklärt und ergab dann folgende Zusammensetzung. Enthalten sind in 1 k:

Löslicher Gerbstoff	18,987 g
„ Nichtgerbstoff	13,193 „
Asche	0,987 „
Wasser	966,833 „

Hierbei blieb das Verhältniss von löslichem Gerbstoff zu Nichtgerbstoff unverändert 1,44. Wurde der undecolorirte Saft dagegen nach der in der Fabrik üblichen Weise mit 0,94 g Albumin in 1 *l* behandelt, so waren enthalten in 1 k:

Löslicher Gerbstoff	17,407 g
„ Nichtgerbstoff	12,850 „
Asche	1,06 „
Wasser	968,63 „

Somit ist durch den Albuminzusatz ein Verlust von 1,452 g löslichen Gerbstoffs auf 1 k Saft eingetreten. Das in der Fabrik erzeugte Extract enthält in 1 k:

Löslicher Gerbstoff	21,94 g
„ Nichtgerbstoff	18,14 „
Unlösliches	1,06 „
Asche	0,90 „
Wasser	57,96 „

Würde aus obigem durch Filtration geklärten Safte ein Extract hergestellt, welches ebenso wie das Fabrikextract von 26° Bé. 42,04 Proc. Trockensubstanz enthält, so wären dazu, da obiger Saft 33,167 g in 1 k enthält, zur Darstellung von 100 k Extract erforderlich 1270 k Saft. Im Betriebe waren jedoch grössere Mengen Saft auf 100 k Extract concentrirt worden. Denn da das Fabrikextract 18,14 Proc. Nichtgerbstoff enthält und diese Menge in 1375 k Saft enthalten ist, so sind ohne Berücksichtigung etwaiger Verluste an Nichtgerbstoff zur Herstellung von 100 k Extract erforderlich gewesen 1375 k Saft, d. h. es musste, um anderweitige Verluste zu decken und die verlangte Menge an Trockensubstanz zu erreichen, eben eine Anreicherung an Nichtgerbstoff stattfinden. In diesen im Betriebe thatsächlich eingedampften 1375 k Saft waren enthalten 26,1 k Gerbstoff, während in den erzeugten 100 k Extract enthalten sind:

an löslichem Gerbstoff	21,94 k
an schwerlöslichem Gerbstoff	1,06 „
zusammen	23,00 k Gerbstoff.

Es ist somit ein Verlust von 3,10 k Gerbstoff eingetreten, d. i. 12,3 Proc. des im Safte vorhandenen und 14,6 Proc. des im Extracte vorhandenen Gerbstoffs.

Schwellen von Häuten mittels Glycerin-, Aethyl- und Methylschwefelsäure. Um ein tadelloses Leder zu erhalten, welches beim Biegen nicht bricht, wird nach M. Schmeltzer und C. Aschmann (D. R. P. Nr. 86 334) an Stelle der Mineralsäuren Glycerinschwefelsäure ($C_3H_5(OH)_2 . HSO_4$) verwendet, die in üblicher Weise aus Glycerin durch Einwirkung einer äquivalenten Menge Schwefelsäure von

60° B. gewonnen wird. Durch diese Glycerinschwefelsäure werden auch diejenigen Häute, welche sich nur schwierig auftreiben lassen, schnell und vollständig aufgetrieben. Um das Verfahren billiger zu gestalten, kann man unter Umständen der Glycerinschwefelsäure ein Gemisch von Aethyl- und Methylschwefelsäure zusetzen, wie man dasselbe durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Rohsprit, welcher mit Holzgeist denaturirt ist, erhält.

Zum Entkalken und Schwellen aller Arten von Fellen werden nach J. Hauff (D. R. P. Nr. 85 933) die Sulfosäuren des Phenols und Kresols verwendet. Man gewinnt ein sehr wirksames Präparat am besten in der Weise, dass man Rohkresol, also das aus den drei inneren isomeren Kresolen und aus mehr oder weniger Phenol bestehende Nebenproduct aus der Carbolsäurefabrikation mit dem doppelten Gewicht concentrirter Schwefelsäure 10 Stunden in einem bleiernen Gefäss auf Wasserbadtemperatur erhitzt und das so erhaltene Product mit dem gleichen Gewicht Wasser verdünnt. Man nimmt auf 100 k Blössengewicht etwa 1 *l* von der Beizflüssigkeit und die nöthige Menge Wasser, um schon nach 2 bis 3 Stunden die nöthige Entkalkung zu bewirken. Eine $^1/_2$proc. Lösung der Sulfosäuren genügt zur Schwellung von vorher entkalkten oder geschwitzten Häuten.

Beize für zu gerbende Hautblössen mittels Propagirung der im Koth, insbesondere Hundekoth, befindlichen Bakterien. Das Verfahren von G. Popp und H. Becker (D. R. P. Nr. 86 335) gründet sich auf die Erkenntniss, dass die Wirkung der in der Gerberei noch vielfach üblichen Kothbeizen eine Folge von bakteriologischen Vorgängen ist, indem eine grosse Anzahl Mikroorganismen bei der Beize eine Rolle spielen, und zwar theilweise eine förderde und theilweise eine schädigende. Im Allgemeinen wirken die nicht peptonisirenden Bakterien günstig, während die peptonisirenden meist einen ungünstigen Einfluss ausüben. Zur Ausübung des Verfahrens kann man nun entweder nach den Methoden der Bakteriologie (Plattenverfahren u. s. w.) alle schädlichen oder auch nur minderwerthigen Bakterien entfernen und die Beizung mittels einer Reincultur oder wenigstens einer Mischung der wirksamsten Bakterien bewirken, oder aber man kann Hundekoth, und zwar insbesondere die vorzüglichst wirkenden weissen Sorten, oder für besondere Lederarten reinen Tauben- oder Hühnermist einer Behandlung unterwerfen, welche die gutwirkenden Bakterien durch Darbietung eines geeigneten Nährbodens entwickelt, während andererseits die Vermehrung der schädlichen Bakterien durch Zufügung von die Entwickelung hindernden Mitteln hintangehalten werden kann. In jedem Falle bietet die Anwendung des Verfahrens grössere Schnelligkeit der Ausführung und sichere und bessere Resultate als das bisherige Verfahren. Als Nährboden wird vorzugsweise eine Abkochung der Fleischabfälle, wie sie in der Gerberei selbst erzielt werden, in schwach alkalischer Lösung benutzt. Durch Zufügung von Säuren oder äquivalenten Stoffen wird die Entwickelung der Bakterien

auf Vermehrung der für den vorliegenden Zweck nützlichen und Zurückhaltung der schädlichen geleitet.

Schnellgerbverfahren. Nach F. Kornacher (D. R. P. Nr. 86 565) werden die wie bisher vorbereiteten, aber etwas mehr gekalkten und gebeizten, sowie gut eingemachten Häute zuerst mit einer schwachen Lohbrühe behandelt (abgefärbt). Die abgefärbte Haut wird dann in bekannter Weise mineralgar oder fettgar gemacht und hiernach getrocknet und gereckt. Durch diese Behandlung wird die Haut derartig aufgeschlossen und aufnahmefähig gemacht, sowie die Narbe gegen die Einwirkung der nun folgenden concentrirten Brühen geschützt, dass der Gerbprocess in ebensoviel Stunden oder Tagen, wie er früher Wochen oder Monate brauchte, vollendet wird. Die in der beschriebenen Weise vorbereitete Haut kommt nunmehr in eine Lohbrühe von 3 bis 5° B. und wird darin unter ständiger Bewegung, Erwärmung und unter öfterer Erneuerung der Brühe ausgegerbt. (Erfolg wird bezweifelt.)

Zum Gerben von Häuten und Fellen werden nach Th. H. L. Bake und H. A. Leverett (D. R. P. Nr. 86 609) Ströme von arsenhaltigem Wasserstoff oder einer geeigneten gasförmigen Verbindung desselben, in welcher Arsen gegenwärtig ist, von Zeit zu Zeit durch die Gerbflüssigkeit in der Grube oder dem Gefäss hindurchgeleitet, das die zu gerbenden Häute oder Felle enthält. Durch die Wirkung dieser Ströme wird angeblich der Gerbprocess sehr beschleunigt; zu gleicher Zeit werden Ledersorten von besserer Beschaffenheit zu einem wohlfeilen Preis erzeugt. Das Verfahren ist besonders auf offene Gerbgruben anwendbar, jedoch können die Gruben gewünschtenfalls auch mit Deckeln zum zeitweiligen Abschluss versehen werden, wenn man beabsichtigt, einen Theil des gebrauchten Wasserstoffgases wieder aufzufangen und in den Gasbehälter für weitere Benutzung zurückzuleiten, anstatt es aus der offenen Grube in die Luft entweichen zu lassen. Zur Ausführung dieses Verfahrens dienen Gasometer, welche unter sich und mit den Gerbgruben durch Rohrleitung in geeigneter Weise verbunden sind.

Gerbverfahren. Nach R. Büttner (D. R. P. Nr. 87 904) werden die Häute, nachdem sie vorher von Haar- und Kalktheilen befreit sind, zuerst mit folgender Mischung leicht bestrichen: 1 *l* Terpentinöl, 1 g Essigsäure und 10 g weinsteinsaurem Kali. Nach diesem Bestreichen werden die Häute mit einer Mischung, bestehend aus 100 g Petroleum und 50 g Spiritus, bestrichen und geknetet und alsdann den Gerbbrühen übergeben. Auf diese Weise soll im Leder eine äusserst helle Farbe und grosse Geschmeidigkeit erzielt werden.

Verfahren zur Herstellung einer feinaderigen Marmorirung auf gegerbten Häuten oder Fellen. Nach J. P. Frenay (D. R. P. Nr. 87 905) wird das Fell, welches marmorirt werden soll, tüchtig in Wasser geweicht und triefend mit der Aasseite (den Narben nach oben) auf eine mit unregelmässigen Erhöhungen versehene Platte gelegt und fest auf dieselbe angedrückt, so dass alle Unebenheiten der Platte auf dem Fell zum Vorschein kommen. Die auf dem Fell befind-

lichen Erhöhungen und Vertiefungen bezwecken, das Ablaufen der aufgetragenen Farbstoffe und Säuren u. dgl. zu verhüten, wodurch sich kleine, blumenartige Marmorirungen bilden. Nachdem nun das Fell nach der bereits bekannten Methode mit Potasche, Salmiakgeist oder Lauge bearbeitet ist, wird die gewünschte Farbe (roth, blau, grün, orange u. dgl.) aufgespritzt, Wasser darüber gegossen und unmittelbar darauf Eisenschwärze aufgetragen. Hierdurch bilden sich im Augenblicke Adern, welche verlaufen, ohne die vorher aufgespritzte Farbe anzugreifen, und erzeugen im Verein mit dieser einen neuen feinen, bouquetartigen Masermarmor. Derselbe ist von haltbarer Farbe und lässt sich nicht abwaschen.

Verfahren zum Marmoriren von Leder auf mechanischem Wege ohne Anwendung ätzender Chemikalien von C. Becké (D. R. P. Nr. 87 779) besteht darin, dass das fertig gegerbte Leder vor dem Färben levantirt oder chagrinirt, d. h. gekörnt wird. Die erhabenen Körner werden hierauf mittels eines Tuchballens mit einem Lacküberzug verdeckt. Als Deckflüssigkeit verwendet man am besten in Spiritus gelösten Schellack. Erst nachdem das Leder in der erwähnten Weise behandelt worden ist, wird es gefärbt. Hierauf wird der Lack entfernt und nun werden die Körner je nach dem Farbmuster, welches gewünscht wird, gefärbt. Die Marmorirung lässt sich auch durch Umänderung in der Reihenfolge der Manipulationen erzielen, indem zuerst das Leder gefärbt wird, hierauf die Deckschicht aufgetragen und das Leder ein zweites Mal gefärbt wird, um dann erst die Lackschicht mechanisch zu entfernen.

Maschine zum Glätten von Leder nach E. D. Evans (D. R. P. Nr. 86 316); — Zurichtmaschine von Moritz & Cp. (D. R. P. Nr. 87 499).

Wasserdichtmachen von Leder für Schuhwerk. Nach W. Gluche (D. R. P. Nr. 85 627) weicht man das Leder zunächst längere Zeit in einer stark verdünnten wässerigen Alkaliseifenlösung ein. Nach dem zweiten oder dritten Tage nimmt man das Leder aus dem Seifenwasser heraus, macht es halb trocken und walkt dann heissen Talg in dieses präparirte Leder. Hierbei soll sich das im Leder aufgesaugte Alkalihydrat mit dem Talg innig verbinden und so alle Poren des Leders ausfüllen und das Leder wasserdicht machen.

Zur Entfettung von Treibriemen u. dgl. werden nach M. Krieger (D. R. P. Nr. 85 628) die zu entfettenden Treibriemen in Spiralform so aufgerollt, dass ein Spielraum von 1 bis 2 cm zwischen den einzelnen Windungen verbleibt. In dieser Lage werden die Riemen in eine geeignet gestaltete Büchse o. dgl. auf eine Schicht gemahlener Thonerde gelegt, worauf man die erwähnten Zwischenräume und den freien Raum zwischen dem Riemen und der Büchsenwand dicht mit Thonerde ausfüllt und die Riemen mit einer weiteren Schicht Thonerde bedeckt. Der so eingehüllte Riemen wird dann in einen besonders construirten Ofen eingeschoben und hier einer von allen Seiten gleichmässigen Erhitzung ausgesetzt. Hat man sich davon überzeugt, dass alles Fett ent-

fernt ist, so wird der Riemen herausgenommen und ganz allmählich abgekühlt. Vortheilhafter ist es jedoch, den Riemen im Ofen selbst langsam erkalten zu lassen.

Herstellung von Bildern auf Leder. Nach J. Weidmann (D. R. P. Nr. 88 849) wird das Bild mit Hilfe einer Stanze als Relief auf Leder von entsprechend heller Färbung gepresst. Die erhöhten Stellen dieses Reliefs werden darauf in beliebiger Weise gefärbt, und sodann wird das Leder wieder glatt gepresst, wodurch das Relief zum Verschwinden gebracht wird und die Darstellung nur mehr als Tonbild sichtbar bleibt.

Gährungserscheinungen in Gerbbrühen untersuchte eingehend F. Andreasch (Gerber 1896, 3). Fäulnissbakterien werden mit der Haut in die Brühen eingeschleppt und sind deshalb wichtig, weil sie durch Löslichmachen eines Theiles der stickstoffhaltigen Hautsubstanz den Brühen jene Stickstoffmengen zuführen, welche die eigentlichen Gährungserreger zur kräftigen Entwickelung benöthigen und wozu in den meisten Fällen die in den Gerbmaterialien vorhandenen stickstoffhaltigen Verbindungen nicht ausreichen würden. Hierbei wird ein kleiner Theil der Hautsubstanz vollständig aufgelöst, es findet eine Peptonisirung derselben statt, mitunter geht diese Reduction noch weiter, so dass von Gerbstoff nicht oder nur theilweise fällbare Stickstoffverbindungen in den Brühen entstehen oder in diese aus den vorhergehenden Processen mit hineingebracht werden. Der Zerlegungsvorgang der Haut findet sowohl in den ersten sehr schwachen, älteren Farben, also beim „Angerben“ statt, als auch in beschränkterem Maasse beim weiteren Fortschreiten bis in die starken Gerbbrühen, selbst bei gleichzeitiger Gegenwart von freier Säure. Die Gährungen in Gerbbrühen verlaufen unter sonst gleichen Umständen viel rascher, wenn thierische Haut zugegen ist, als Beweis dafür, dass zu den in Brühen stattfindenden Gährungsprocessen auch Bestandtheile der Haut mit herangezogen werden, deren Menge durchaus nicht unbeträchtlich werden kann. — Auf die ausführliche Beschreibung dieser Bakterien, sowie der Wasser- und Luftbakterien muss hier verwiesen werden, desgleichen auf die der Mycodermen. — Zu den Milchsäuregährungserregern in Gerbbrühen gehören solche Arten, die besonders in der Milch vorkommen, dann jene Bakterien, welche im Biere Milchsäure bilden, und überhaupt solche, welche in Aufgüssen von Pflanzentheilen und auf längere Zeit gestandenen gekochten Gemüsen vegetiren; es erscheinen ähnliche Arten wie im Sauerkraut, wie in Fleischfrüchten, im sauern Grünfutter (Ensilage), dann eine Anzahl von Bakterien, identisch oder verwandt mit jenen Spaltpilzarten, die beim Reifungsprocesse des Käses und bei dessen Zerstörung hervorragend betheiligt sind. Die Veränderungen, denen die Gerbbrühen schon unterworfen waren, bevor Milchsäuregährung eintrat oder bevor sich besondere Milchsäurebakterien ansiedelten, sind natürlich ebenfalls wichtig und fördern das Wachsthum mancher Arten. Im Allgemeinen hat man es mit Bakterien zu thun, welche in kalt oder warm

hergestellten Auszügen von Pflanzentheilen Milchsäure bilden. Häufig finden sich auch in Gerbbrühen jene Arten, welche in alten Käsen vorhanden sind oder überhaupt dort Milchsäure bilden, wo grosse Mengen an Eiweissstoffen neben Verbindungen vom Charakter der Zuckerarten vorhanden sind, beispielsweise in einem Weizen- oder Roggenmehlkleister; diese Bakterien können sich besonders in sehr alten Brühen von geringem Gerbstoffgehalte und grossem Reichthume an Stickstoffverbindungen entwickeln. An die Stelle des Caseïns in der Milch und im Käse, oder des Klebers im Mehle, treten dann Peptone, welche durch die Einwirkung anderer Fermente aus Hautsubstanz gebildet wurden, oder wohl auch in einzelnen Fällen die Leimsubstanz der Haut selbst. Aus diesem Grunde wird das Alter der Brühen von viel grösserer Bedeutung für die Milchsäuregährung als für die Bildung der Essigsäure und ebenso die durch das Einbringen der Häute geänderte Zusammensetzung der Brühen. — Im Allgemeinen treten in einer Brühe nur 1 oder 2 dominirende Arten auf; diese wechseln nach dem Charakter der Brühe (Oberleder- oder Unterleder-, alte oder junge Farbe), nach der Menge des noch unzersetzt vorhandenen Zuckers, und nach der Art und Menge der in den Brühen enthaltenen Stickstoffverbindungen. Das Auftreten von reinen Milchsäuregährungen in einer frisch bereiteten Gerbbrühe, entweder absichtlich hervorgerufen oder durch Zufall herbeigeführt, entspricht vollständig der Bildung von Milchsäure in irgend einem zuckerhaltigen Pflanzenextract, oder einem Infusum von Pflanzentheilen wie im Sauerkraut, wo die in Lösung gegangenen Zuckermengen und die assimilirbaren Stickstoffverbindungen des jeweiligen pflanzlichen Rohstoffes die alleinigen Nährstoffe bilden. In der Praxis der Gerberei wird die Thätigkeit der Milchsäurebildner beinflusst von der Brühe selbst und der thierischen Haut, in welcher die unveränderte Leimsubstanz oder die schon durch vorhergehende Wirkung anderer Fermente gelösten Antheile als Förderer der Milchsäuregährung mitwirken. Dieser zweite Umstand ist von geringerer Bedeutung für die alkoholische und Essiggährung, deren Erreger geringer Mengen Stickstoffverbindungen bedürfen, und deshalb sehen wir in solchen Brühen, welche noch nicht im Gebrauche gestanden haben, oder welche mit der Haut nur im Zustande fast vollständiger Durchgerbung in Berührung traten, wo also die Stickstoffsubstanz nicht mehr unmittelbar zur Wirkung kommt, Gährungen durch Sprosspilze und in der Folge der Essigsäurebildung eintreten. Es muss das als eine Vorzugsgährung angesehen werden, welche wohl auch durch die den Alkoholhefen mehr als den Milchsäurebakterien zusagenden Zuckerarten der Gerbmittel bedingt wird. Deshalb tritt auch im Sauerkasten, wo die Gerbstoffe manchmal durch 1 bis 2 Jahre sich selbst überlassen sind, niemals in der ersten Periode Milchsäuregährung auf, sondern erscheint erst, wenn schon andere mehr begünstigte Gährungen vorangegangen sind. In ganz ähnlicher Weise werden süsse Fruchtsäfte früher essigsauer als milchsauer. Eine zeitweise diesbezügliche Ausnahme machen in den Gerbstofflösungen nur die milchsäurebildenden Hefearten. In

älteren Brühen verschieben sich die Verhältnisse zu Gunsten der Milchsäurebakterien, deren Entwickelung jedenfalls durch das Anreichern von Stickstoffverbindungen in gelöster und suspendirter Form begünstigt wird. Als eigentlicher Nährboden bei Beginn der Gährung sind stets die Brühe oder die in ihr vorhandenen Zuckerarten und Stickstoffverbindungen anzusehen. — Durch fremde Bakterien wird die Milchsäurebildung auch in Gerbbrühen beeinflusst; durch welche Arten namentlich und auf welche Weise, muss allerdings erst genauer studirt werden. Dagegen sind die Milchsäurebakterien oder vielmehr die von ihnen gebildete Milchsäure im Stande, eine grosse Anzahl fremder Mikroorganismen zu unterdrücken, was man am deutlichsten dadurch nachweisen kann, dass man eine schon in Milchsäuregährung getretene Brühe in vor Infection geschützten Gefässen einige Wochen stehen lässt; besonders wenn von grösserer Wärme begünstigt, bleiben nach dieser Zeit nur noch Milchsäurebakterien und Milchsäurehefen zurück nebst einzelnen lebensfähigen Spaltpilzkeimen, welche gegen organische Säuren widerstandsfähig sind oder widerstandsfähige Sporen bilden; derartige Vorgänge kann man in den Farbengängen genugsam beobachten. — Besprochen wird dann die Kohlensäurebildung, die Buttersäuregährung und die Propionsäuregährung, welche aber praktisch unwesentlich sind. — An die Säuregährungen in den Brühen schliesst sich noch eine ebenfalls durch Mikroorganismen hervorgerufene Erscheinung, welche mitunter mit der Milchsäurebildung gleichzeitig auftritt und auch durch peptonisirende Bakterien hervorgerufen werden kann. Es ist dies das Schleimigwerden der Gerbbrühen, welches, wenn im grösseren Umfange um sich greifend, für den Gerber einen bedeutenden Verlust an Material mit sich bringt. Die äusseren Erscheinungen bestehen in einem Dickerwerden der Brühen, welches so arg werden kann, dass sich die schleimigen Brühen in lange Fäden ausziehen lassen. Der Schleim legt sich an die hölzernen Geschirrwände und mit besonderer Vorliebe auch an die Häute sehr dicht an und lässt sich von diesen nur schwierig entfernen. Durch diese Schleimschichten diffundiren dann auch frische Gerbstofflösungen nur langsam. Die Urheber der Schleimgährung sind Bakterien, welche in verschiedener Weise wirken. — Neben der Luft sind es in erster Linie die vergohrenen Gerbbrühen selbst und die Sauerlohe der Gruben, die als Infectionsmittel dienen und seit jeher den frischen Brühen als Anstellgut zugesetzt werden; die in ihnen vorhandenen Mikroorganismen kommen in ähnlicher Weise zur Wirkung wie die in den Brauereien bei einer Gährung gewonnene Hefe, welche zum Anstellen frischer Würze benutzt wird. Die Infection geschieht aber nicht nur durch das absichtliche Vermischen von alten Brühen oder Sauerlohe mit neuem Material, sondern auch durch Benutzung derselben Geschirre, Gruben u. s. w., welche immer Keime in den Brühen und Lohresten enthalten, durch welche zwei Wege jene Gährungserreger in die Gerbbrühen gelangen, welche, wenn auch nicht für diese Substanzen specifisch, doch in solchen Varietäten oder in solchem Zustande erscheinen, in dem sie sich dem

besonderen Charakter des Nährbodens angepasst haben, der sich von anderen in Gährungen tretenden Flüssigkeiten wohl unterscheidet. — Die Untersuchung einiger Gerbbrühen ergab:

Rheinländische, rein Eichen-Sauerbrühen.

I. Sauerbrühe des III. Satzes, 5 Monate alt:
Essigsäure 0,63 g in 100 cc Brühe,
Milchsäure: Spuren,
Kohlensäure qualitativ nachgewiesen,
Alkohol nachweisbar im Destillat mit Kalilauge und Jod.
Bakteriologischer Befund:
Saccharomyceten,
Bacterium aceti (Hansen),
Mycoderma vini,
zwei Milch coagulirende Keime,
Schimmel, Sarcina und Micrococcus plumosus.

II. Sauerbrühe, 9 Monate alt:
Essigsäure 0,79 g in 100 cc Brühe,
Milchsäure 0,41 g,
Kohlensäure und Alkohol: Spuren.
Bakteriologischer Befund:
Alkoholhefen,
Bacterium aceti (hinter den anderen Arten stark zurücktretend),
Milchsäurebakterien und -Hefen in grosser Menge,
Mycoderma, dichte Hautdecke bildend.

Eichen-Fichtenlohe-Sauerbrühen.

I. Brühe:
Essigsäure 0,333 g in 100 cc Brühe,
Milchsäure: Spuren.
Kohlensäure 0,921 g.
Bakteriologischer Befund:
Alkoholhefen,
Bacterium aceti und pastorianus (Hansen),
einzelne Milchsäurebakterienkeime,
Mycoderma, Sarcina und Micrococcus versicolor.

II. Brühe:
Essigsäure 0,242 g in 100 cc Brühe,
Milchsäure: Spuren,
Kohlensäure 0,140 g in 100 cc Brühe.
Bakteriologischer Befund:
Bacterium aceti (Hansen) in stark abnehmender Menge,
Milchsäurekeime deutlich vermehrt,
Mycoderma vorwiegend,
Alkoholhefen und Luftkeime ganz zurückgedrängt.

III. Brühe:
Essigsäure 0,397 g in 100 cc,
Milchsäure 0,093 g,
Kohlensäure: Spuren,
Alkohol qualitativ deutlich nachzuweisen.
Bakteriologischer Befund:
Zunahme der Saccharomyceten,
Bacterium aceti (Hansen) überwiegend,
Mycoderma einzeln,
Milchsäurebakterien in starker Vermehrung, aber keine Milchsäurehefen,
Schimmel (Penicillium glaucum),
Micrococcus flavus liquefaciens (Flügge),
Rother Coccus (Maschek).

Eichenloh-Sauerbrühen.

Nr. 1. Eichenlohsauerbrühe von 8 Monate lang eingetretener Sauerlohe des III. Satzes:

Essigsäure 0,34 g in 100 cc Brühe,
Milchsäure 0,26 g,
Gerbstoff 0,51 g,
Nichtgerbstoffe 1,08 g.

Bakteriologischer Befund:

massenhaft Hefe,
Essigsäurebakterien spärlich vorhanden,
Milchsäurebakterien und -Hefen, letztere überwiegend,
Mycoderma vereinzelt.

Nr. 2. Sauerbrühe des I. Satzes:

Essigsäure 0,52 g in 100 cc Brühe,
Milchsäure 0,28 g,
Kohlensäure: Spuren,
Alkohol qualitativ nachgewiesen,
Gerbstoff 0,18 g,
Nichtgerbstoffe 1,72 g.

Bakteriologischer Befund:

Alkoholhefen,
Mycoderma,
Essigsäurebakterien in kräftiger Entwickelung und grosser Menge,
Milchsäurespalt- und Sprosspilze in sehr geringer Keimanzahl.

Fichten-Sauerbrühe von 2 Jahre eingetretenem Material.

Essigsäure 0,50 g in 100 cc Brühe,
Milchsäure 0,51 g,
Kohlensäure 0,40 g,
Alkohol qualitativ nachweisbar,
Gerbstoff 1,40 g,
Nichtgerbstoffe 3,71 g.

Bakteriologischer Befund:

Alkoholhefen und Mycoderma in sehr grosser Menge,
Milch- und Essigsäurebakterien: einzelne Keime,
Sarcina, Schimmel.

Dieselbe Brühe nach 5monatlichem Stehen in Flaschen:

Essigsäure 0,47 g in 100 cc Brühe,
Milchsäure 0,59 g,
Kohlensäure: Spuren,
Gerbstoff 1,31 g.

Alkoholgährung, Essigsäuregährung und Milchsäuregährung überwiegen in allen Gerbbrühen, es kann jedoch von reinen Gährungen nicht gesprochen werden. Im Grossen und Ganzen beginnen die Brühengährungen mit der Einwirkung von Sprosspilzen, die Alkohol und Kohlensäure bilden, dann folgt die Ueberführung des Alkohols in Essigsäure; entweder gleichzeitig mit diesem Processe oder erst nach seiner Beendigung tritt die Milchsäuregährung auf. Schliesslich überwuchern wieder Sprosspilze (Schimmel) jede andere Vegetation. — Die ausgeführten Gährversuche ergaben, dass der Gerbstoff durch die niederen Sprosspilze und die Bakterien nicht vergohren wird, dass er also für die Bildung von Säuren in den Brühen ausser Betracht kommt. Der Gerbstoff äussert seinen Einfluss auf die Gährung nur in der Weise, dass mit steigendem Gehalte desselben die Gährungsgeschwindigkeit abnimmt;

aufgehoben wird die Gährthätigkeit der Mikroorganismen auch durch die höchsten Gerbstoffgehalte nicht, mit denen die Praxis zu rechnen hat. Von einer directen antiseptischen Wirkung des Gerbstoffes kann also dabei keine Rede sein. — Bei weiteren Versuchen wurde die Gährdauer nach dem Ergebnisse von Vorversuchen auf 14 Tage beschränkt und die Brühen durch diese Zeit auf 25° bei Alkoholgährung gehalten, bei Milchsäuregährung auf 30°. Die Bestimmung des Alkohols erfolgte bei den Versuchen quantitativ nach der von Duclaux (C. r. 70) angegebenen physikalischen Methode, welche in diesem Falle insoweit fehlerhafte Resultate gibt, als die bei manchen Gerbstoffen reichlich auftretenden äther- und esterartigen Gährungsproducte eine Fehlerquelle bilden. Doch decken sich die so gefundenen Zahlen, als Mittel aus sehr nahe aneinander liegenden Werthen genommen, mit jenen, welche bei einzelnen Gerbmitteln, wo durch Versuche in grösserem Style mehr Alkohol erzeugt wurde, durch die Destillationsprobe ermittelt werden konnten. Vergleicht man die Alkoholmengen mit den Zuckerprocenten, so ergibt sich eine genügende Uebereinstimmung. Der Zucker wurde nach Behandeln der Gerbbrühe mit frisch geglühter Magnesia in dem Filtrate mit Fehling'scher Lösung bestimmt und als Traubenzucker gerechnet. Die Bestimmung der Milchsäure wurde in der vergohrenen Brühe durch Erwärmen mit Magnesia und Ueberführung des Magnesiumlactates in pyrophosphorsaure Magnesia vorgenommen (siehe Tabelle S. 1084 u. 1085). Aus den angeführten Zahlen geht hervor, dass durch die Alkoholgährung aller Zucker zersetzt wird, dass aber andere Nichtgerbstoffantheile durch die dabei wirkenden Mikroorganismen nicht angegriffen werden. Dasselbe geschieht bei der Milchsäurebildung durch echte Saccharomyceten und andere Hefen, so dass der Zucker in den Gerbbrühen allgemein für die Bildung von Essigsäure und für die Bildung von Milchsäure durch Sprosspilze als „säurebildender Stoff" zu gelten hat. Die Gährungsresultate mit den Versuchsgerbbrühen II a zeigen aber, dass bei der Milchsäuregährung durch Spaltpilze nahezu der ganze Nichtgerbstoff in Milchsäure umgewandelt wurde, dass also die „säurebildenden Stoffe" nicht allein durch den Zucker in den Gerbbrühen gebildet werden, sondern dass auch andere Stoffe als Säurebildner gelten müssen. Bei den Gerbbrühen mit gleichen Nichtgerbstoffgehalten können Schlüsse auf die Werthigkeit der einzelnen Gerbmittel als Kohlenstoffnahrungsquelle für die Milchsäurebildung nur mit den Brühen II a gemacht werden, da in den Lösungen II nur jene Menge von Milchsäure erreicht wurde, welche den bisher gefundenen höchsten Zahlen entsprach und es sonach unentschieden blieb, ob die mitunter bedeutenden Reste an Nichtgerbstoff zersetzt werden oder nicht. Mit den Lösungen II a lässt sich aber nachweisen, dass die oben gebliebenen Nichtgerbstoffreste auch bis auf ein geringes zerlegt werden. Selbstverständlich gelten die gefundenen Zahlen nur für die Versuchsmaterialien, da es möglich ist, dass in Materialien anderer Herkunft und anderen Alters die Nichtgerbstoffmengen nicht in dem Ausmaasse zersetzt werden, als wie bei den

Gährungsdauer 14 Tage, Temperatur 25° bei

Name des Gerbmittels	Ursprüngliches Gerbmittel Proc.			Versuchsgerbbrühe I g in 100 cc					
				Ursprünglich			nach der Gährung mit:		
							Untergährige Alkoholhefe aus Gerbbrühen	Milchsäurebakterium aus Gerbbrühen	Milchsäurehefe aus Gerbbrühen
	Gerbstoff	Nichtgerbstoff	Zucker (als Traubenzucker gerechnet)	Gerbstoff	Nichtgerbstoff	Zucker (als Traubenzucker gerechnet)	Alkohol	Milchsäure	
Valonea	28,14	15,22	2,88	1,8000	0,9736	0,1843	0,0876	0,7936	0,1560
Knoppern	28,82	8,65	0,70	1,8000	0,5402	0,0437	0,0206	0,5138	0,0360
Myrobalanen	30,23	15,66	6,35	1,8000	0,9325	0,3781	0,1786	0,8006	0,3334
Sicilianischer Sumach .	23,24	19,95	5,93	1,8000	1,5450	0,4593	0,1788	0,8200	0,4000
Eichenrinde	9,88	7,21	2,74	1,8000	1,3137	0,4993	0,2518	0,7990	0,4244
Fichtenrinde	12,08	12,52	4,16	1,8000	1,8656	0,6199	0,2950	0,8123	0,5270
Hemlockrinde . . .	10,71	7,46	1,00	1,8000	1,2538	0,1681	0,0773	0,8044	0,1400
Quebrachoholz . . .	19,88	1,58	0,30	1,8000	0,1409	0,0270	0,0117	0,1366	0,0231
Eichenholz . . , .	6,07	2,94	0,46	1,8000	0,8720	0,1365	0,0593	0,7883	0,1152

*) Die Concentration der Quebrachobrühen IIa musste in Bezug auf Nichtgerbstoff zu vermeiden.

angezogenen Versuchen. Parallelversuche mit anderen Gerbmitteln derselben Gattung (in Bezug auf Gerbstoff- und Nichtgerbstoffgehalt theils minder-, theils höherwerthig) lieferten aber nahezu dieselben Resultate. Als Beispiel sei angeführt ein Versuch mit Brühen von sicilianischem Sumach (Rhus coriaria) und bosnischem Sumach von Rhus cotinus aus verschiedenen Erntejahren. In beiden Gerbbrühen wurde bei unter dem Concentrationsmaximum von Milchsäure liegendem Nichtgerbstoffgehalte der Nichtgerbstoff bis auf sehr kleine Reste aufgebraucht. Es folgt daraus, dass die verschiedenen Gerbmittel bei der Milchsäuregährung durch Spaltpilze, wenn die Entwickelung dieser Mikroorganismen bei dem Optimum von Wachsthumsbedingungen vor sich geht, bis auf sehr geringe Unterschiede gleichwerthig sind. Bei Brühen mit gleichem Gerbstoffgehalte wird dort die grösste Milchsäuremenge erzeugt werden, wo die grösste Nichtgerbstoffmenge vorhanden ist. Ist der Gerbstoffgehalt so gross, dass die Nichtgerbstoffmengen über eine gewisse Concentration, die aus den Tabellen resultirt, hinausgeht, so wird überall

Alkoholgährung, 30° bei Milchsäuregährung.

Versuchsgerbbrühe II g in 100 cc						Versuchsgerbbrühe IIa g in 100 cc					
Ursprünglich			nach der Gährung mit:			Ursprünglich			nach der Gährung mit:		
			Untergährige Alkoholhefe aus Gerbbrühen	Milchsäurebakterium aus Gerbbrühen	Milchsäurehefe aus Gerbbrühen				Untergährige Alkoholhefe aus Gerbbrühen	Milchsäurebakterium aus Gerbbrühen	Milchsäurehefe aus Gerbbrühen
Gerbstoff	Nichtgerbstoff	Zucker (als Traubenzucker gerechnet)	Alkohol	Milchsäure		Gerbstoff	Nichtgerbstoff	Zucker (als Traubenzucker gerechnet)	Alkohol	Milchsäure	
1,8484	1,0000	0,1892	0,0900	0,8000	0,1600	0,9242	0,5000	0,0946	0,0469	0,4855	0,0804
3,3310	1,0000	0,0809	0,0382	0,7915	0,0687	0,6655	0,5000	0,0191	0,0200	0,4752	0,0162
1,9304	1,0000	0,4055	0,1916	0,8216	0,3447	0,9652	0,5000	0,2028	0,0988	0,4463	0,1700
1,1650	1,0000	0,2972	0,1158	0,8254	0,2506	0,5825	0,5000	0,1486	0,0610	0,4811	0,1263
1,3710	1,0000	0,3800	0,1914	0,7990	0,3186	0,6855	0,5000	0,1900	0,0977	0,4764	0,1600
1,9651	1,0000	0,3323	0,1582	0,8003	0,2714	0,4826	0,5000	0,1662	0,0843	0,4844	0,1413
1,4370	1,0000	0,1408	0,0617	0,7913	0,1205	0,7185	0,5000	0,0704	0,0333	0,4884	0,0601
						*)3,1955	0,2500	0,0475	0,0200	0,2431	0,0404
2,0609	1,0000	0,1563	0,0680	0,8000	0,1329	0,0304	0,5000	0,0781	0,0411	0,4685	0,0664

kleiner gewählt werden als die der anderen Gerbbrühen, um allzu hohe Gerbstoffgehalte

die gleiche Säuremenge producirt, welche, wenn nicht gleichzeitig Neutralisation erfolgt, nicht mehr gesteigert werden kann. — Bei der Essigsäurebildung mit dem Alkohol als unumgänglichem Zwischengliede und bei der Milchsäureproduction durch Hefegattungen, äussert sich bei gleichem Gerbstoffgehalte der Gerbbrühen eine bedeutendere Verschiedenheit in den erzeugten Säuremengen, die den Zuckergehalten der ursprünglichen Gerbmittel proportional sind. Für die Bildung von Essigsäure und die specielle Art von Milchsäuregährung ist daher der Zuckergehalt das Maass der gährungsfähigen Substanz; für die anderen Spaltpilzgährungen der Nichtgerbstoff. Nimmt man aber beide Säuremengen zusammen, so kann man sagen, da ja der Zucker ein Bestandtheil des Nichtgerbstoffes ist: das Maass der Gährfähigkeit eines Gerbmittels wird durch die in demselben enthaltenen Mengen von Nichtgerbstoffen ausgedrückt. — Es ergibt sich ferner, dass eine analytische Bestimmung der Gährungsproducte zwar noch keinen vollkommen genauen Schluss auf die Menge der Grundsubstanz gestattet, da beispielsweise

unvergohrene Substanz zurückbleibt, oder die analytischen Methoden keine genauen Resultate wie bei der Alkoholbestimmung geben, oder endlich, wie bei der Milchsäuregährung, weil die Säuremenge nur eine bestimmte Concentration erreichend, oft um ein Bedeutendes unter der Menge der ursprünglichen zu vergährenden Substanz zurückbleibt; da aber bei allen Gerbmitteln und bei allen Brühen verschiedenster Concentration derselbe Fehler eintritt, lassen sich auf dem empirischen Wege wenigstens Verhältnisszahlen und eine Vergleichsbasis für die Mengen an Säure, hervorgebracht durch verschiedene Gährungen, gewinnen. Aus der Tabelle ergibt sich bei allen Gerbmitteln eine grosse Verschiedenheit zwischen Alkohol- und Milchsäuremenge, die, wenn man den in der ursprünglichen Brühe bestimmten Zucker zum Vergleich heranzieht, auf das deutlichste darlegt, dass zwar die Alkoholgährung ganz von der vorhandenen Zuckermenge abhängt, nicht aber die Milchsäurebildung, soweit sie durch Spaltpilze hervorgerufen wird. Für diese Bakterien sind die neben dem Zucker im Nichtgerbstoff vorhandenen löslichen dem Dextrin verwandten Gummiarten, wie sie wenigstens zeitweise im Gerbmittel auftreten können, als Kohlenstoffquelle ebenso wichtig als der Zucker; auch die lösliche Stärke, die sich in einzelnen Gerbbrühen (von Fichtenrinde, Hemlockrinde und Canaigre herstammend) nach Herstellung auf heissem Wege vorfindet, wird an der Zerlegung passiv betheiligt sein. Qualitativ kommt diesen Körpern als Kohlenstoffquelle allerdings nicht die Bedeutung zu, wie beispielsweise den Hexosen, die auch für die meisten Spaltpilze leichter vergährbar sind, aber für die Menge der Säure sind sie insofern von Bedeutung, als sie nach Aufbrauch der leicht zersetzbaren Zuckerarten, die aus vielen Brühen in einem gewissen Gebrauchsstadium verschwunden sind, die Grundlage für weitere Gährungen abgeben und oft eine relativ bedeutende Steigerung der Säuremengen herbeiführen. Im Allgemeinen ist natürlich daran festzuhalten, dass die Zuckerarten die wichtigsten Grundsubstanzen für die Gährungen in den Brühen sind, sei es indirecte Säurebildung mit dem Alkohol als Zwischenstufe durch Saccharomyceten, sei es eine directe durch Milchsäurehefen und -Bakterien, da diese Zuckerarten einen immerhin bedeutenden Antheil der gährungsfähigen Substanz ausmachen. — Die Zersetzung der Gerbbrühen trägt den Charakter einer Vorzugsgährung, d. h. die in den reinen Gerbbrühen gelösten gährfähigen Nichtgerbstoffe werden leichter durch gewisse, den Eigenschaften des Nährbodens mehr angepasste Mikroorganismen zerlegt, als durch andere Arten, die erst mit einer Aenderung der Beschaffenheit der Brühen, hervorgerufen durch Einbringen der Häute in die Brühe, auftreten. Die Gährung verläuft in zwei Abschnitten: Im ersten werden in der ursprünglichen stark concentrirten Brühe die Zuckerarten zumeist durch Hefen zersetzt, so dass nur mehr ein geringer Rest von Zucker übrig bleibt. Es ist das eine Vorzugsgährung, hervorgerufen durch Sprosspilze und bedingt durch das Vorhandensein grösserer Mengen leicht zerlegbarer Kohlenstoffverbindungen. Im zweiten Abschnitt kommt die schon theil-

weise zersetzte Gerbbrühe, deren Gerbstoffgehalt auch bedeutend gesunken ist, mit frischer thierischer Blösse oder schwach angegerbten Häuten zusammen, was einer starken Vermehrung der gelösten Stickstoffverbindungen gleich ist. Die Zufuhr grösserer Mengen Stickstoffsubstanz ist für die Bakteriengährungen im Allgemeinen, wie auch besonders für die Milchsäurebildung nothwendig, und sie ist nicht nur Bedingung, sondern auch Anstoss zu einer zweiten Vorzugsgährung, welche aber jetzt auf andere Kohlenstoffverbindungen basirt ist, die den Nichtgerbstoffrest ausmachen, der nach der Zuckerzersetzung noch vorhanden ist. — Weitere Versuche bestätigen: 1. Für die Alkohol- und saure Gährung der Gerbbrühen bilden Antheile des Nichtgerbstoffes, in einzelnen Fällen dessen ganze Menge die Kohlenstoffquellen. 2. Der Gerbstoff wird durch die dabei mitwirkenden Mikroorganismen nicht zerlegt.

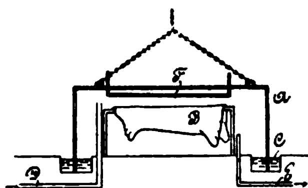
Schwitzprocess in der Gerberei. Nach W. Schmitz-Dumont (Dingl. 300, 139) liegt in der Schwitze ein Fäulnissprocess vor, also ein durch Mikroorganismen, Bakterien eingeleiteter und fortgeführter Vorgang. Durch denselben soll die zwischen Epidermis und der eigentlichen Lederhaut (Corium) liegende, die Haarwurzel umkleidende und festhaltende Zellschicht, Malpighi'sche Schicht, zerstört werden, so dass die Haare ihren Halt in dem Hautkörper verlieren und abgeschabt werden können. Es ist nun die Kunst des Gerbers, den Fäulnissprocess so zu leiten, dass die gewollte Wirkung erreicht wird ohne eine Schädigung der Haut durch zu weit gehende Fäulniss. Unter diesem Gesichtspunkte ist man bestrebt, den Verlauf dieses Enthaarungsvorganges durch gesteigerte oder verminderte Temperatur, Zufuhr von Feuchtigkeit oder Behandeln der Häute mit antiseptischen Mitteln zu regeln. Obgleich die Fäulniss auf beiden Seiten der Haut entsteht, so ist es doch eine eigenthümliche Thatsache, dass sie zuerst auf der Haarseite eine merkliche Wirkung ausübt, und zwar auch dann, wenn auf der Fleischseite nicht durch Einreiben von Kochsalz oder anderen antiseptischen Mitteln die Fäulniss gehemmt wird. Die Bakterien dringen auf der Haarseite durch die Oeffnungen der Schweiss- und Fettkanäle ein und verflüssigen vorerst die Malpighi'sche Schicht. Bei Versuchen wurde stets beobachtet, dass, wenn durch den Fäulnissprocess die Haare gerade so weit gelockert waren, dass sie durch leichten Druck mit einem Messerrücken entfernt werden konnten, die Epidermis scheinbar unzerstört in Fetzen mit den Haaren abgeschabt wurde und die Narbe der Haut völlig unberührt sich zeigte. Auf der Fleischseite dringen die Mikroorganismen wahrscheinlich durch die Blut- und Lymphgefässe in das Innere der Haut und beginnen von hier aus die Hautsubstanz zu zerstören. Wenigstens wurde hierauf deutend bei einigen Versuchen, in denen Hautstücke in feuchter Kammer der völligen Zersetzung überlassen wurden, die Erscheinung beobachtet, dass die Structur der Fleischseite noch keine ersichtliche Veränderung zeigte, als bereits der Hautkörper stark zusammengefallen und an den Rändern schmierig ausgelaufen war. Es ist kein Zweifel, dass die Zerstörung der Hautsubstanz,

die einen vortrefflichen Nährboden für Bakterien darstellt, durch eine grosse Anzahl verschiedener Arten Fäulnisserreger, wenn nicht durch alle, bewirkt wird. Daher erscheint es zunächst als eine fragliche Behauptung, wenn A. M. Villon angibt, eine specifische Mikrobe, Bactérie pilline von ihm genannt, aufgefunden zu haben, durch welche die Enthaarung der Häute bei dem Process des Schwitzens verursacht wird. Villon beschreibt diese Bactérie pilline als eine Mikrobe vom Genus Bacterium; sie ist aërob, lebt von der Haarsubstanz (pilline) und verwandelt dieselbe in Leucin, Tyrosin, Buttersäure, Margarinsäure und Ammoniak, welch letzterer Coriin lösen und dadurch die Haut schwellen soll. Sie lebt auf der Oberfläche der Haut und wird fast nie in der aus der Haut sickernden Flüssigkeit gefunden. — Nach Versuchen von Schmitz-Dumont werden nun durch verdünnte Lösungen von xanthogensaurem Kali (1 bis 0,25 Proc.) die auf der behaarten Haut vorhandenen Mikroorganismen bei längerer Einwirkung sämmtlich getödtet, ohne dass die Haut selbst bei halbjährigem Verweilen in der Flüssigkeit in merklicher Weise verändert würde. Auch bei kürzerer Einwirkung dieses Antisepticums, 12 bis 48 Stunden, werden die Fäulnisskeime vernichtet; doch bleibt in diesem Falle ein Streptococcus lebensfähig, welcher durch Zerstörung der Malpighi'schen Schicht die Haare aus dem Hautkörper löst. Diese Art entwickelt Ammoniak ohne merkliche Mengen anderer riechender Körper und stirbt wahrscheinlich, ohne den Hautkörper anzugreifen, in den Zersetzungsproducten der Malpighi'schen Schicht ab. Die Identität dieses Mikroorganismus mit einer bereits bekannten Form (abgesehen von der Bactérie pilline) zu prüfen, muss weiteren Versuchen überlassen werden. So weit die bezüglichen Veröffentlichungen verfolgt werden konnten, ist dieser Streptococcus durch die auffallende Entwickelung seiner Colonien zu einem vielfach verschlungenen Netzwerk von den bekannten Arten verschieden. — Ob nur dieser einen Form die zerstörende Wirkung auf die Malpighi'sche Schicht ohne Verletzung der übrigen Hautbestandtheile eigenthümlich ist, oder ob auch andere Bakterien eine derartige, speciell dem Schwitzverfahren günstige Rolle spielen können, bleibt noch zu untersuchen, desgleichen ob wirklich nur die Malpighi'sche Schicht das Nährsubstrat für diesen Streptococcus abgibt, oder ob ein Aufzehren der übrigen Haut durch Absterben dieser Bakterie in ihren Stoffwechselproducten verhindert wird. Noch sei auf ein anderes Verfahren aufmerksam gemacht, das gegenüber der Abtödtung der Mikroorganismen auf der Haut durch xanthogensaures Kali für Herstellung steriler Hautstücke sich als weit geeigneter erwies. Man setzt die entsprechend gereinigten Stücke in feuchten Kammern den Dämpfen von Schwefelkohlenstoff aus. Eine grosse Glasschale mit flachem Boden wurde 1 cm hoch mit Wasser gefüllt, dem 2 Proc. Schwefelsäure zur Abtödtung aller hineingelangenden Keime zugesetzt war. Ein aus Glasstäben angefertigter, mit vier etwa 5 cm hohen Füssen versehener Rost wurde hineingestellt, in die Mitte desselben ein Schälchen mit Schwefelkohlenstoff und darum

herum die Hautstücke gebracht. Eine übergestülpte, in dem Wasser stehende Glasglocke mit weitem Tubus schloss den Kammerraum ab. In den Tubus war ein drei Glasröhren und ein Thermometer tragender Gummistopfen gesetzt. Die eine dieser Röhren reichte in das Schälchen und ermöglichte Füllung und Entleerung desselben ohne Lüftung der Glocke. Die zweite schnitt dicht unter dem Stopfen ab und setzte sich in eine mit Watte dicht gefüllte Röhre fort. Die dritte erstreckte sich bis unter den Rost und war ausserhalb der Glocke mit zwei 2 m langen, zu je einer Spirale von 15 cm Höhe aufgewundenen Glasröhren verbunden. Die der Glocke zunächst liegende Spirale befand sich in einem als Wasserkühler dienenden Glasgefäss, die andere, 1 mm weite, aus schwer schmelzbarem Glas in einem kupfernen Luftbade. An die letztere schloss sich noch eine als Luftfilter dienende, mit Watte dicht gefüllte Röhre an. Diese Vorrichtung diente dazu, sterile Luft durch Ansaugen an der zweiten Röhre in die feuchte Kammer zu führen. Nachdem die Hautstücke 8 Tage in der Kammer der Wirkung der Schwefelkohlenstoffdämpfe ausgesetzt gewesen, wurde das Luftbad über 300° erhitzt und der Wasserkühler in Thätigkeit gesetzt, um die beim Durchstreichen durch die heisse Spirale sterilisirte Luft wieder auf gewöhnliche Temperatur zu bringen. Nun wurde durch die erste Röhre, bei geschlossener zweiter, der Schwefelkohlenstoff aus dem Schälchen entleert und dann nach Verschluss der ersten Röhre anhaltend ein langsamer Luftstrom durch die Kammer gesaugt, um die Schwefelkohlenstoffdämpfe zu entfernen. Während eines Monates veränderten sich die Hautstücke in der Kammer in keiner erkennbaren Weise, ein genügender Beleg für die völlige Abtödtung der Fäulnisskeime durch dieses Verfahren. Einige der Hautstücke, nun in eine zahlreiche Bakterien enthaltende Flüssigkeit (aus einem Fauläscher) getaucht und dann in feuchte Kammern gebracht, wurden schon nach 2 Tagen von schneller Fäulniss ergriffen. Die Haut hatte also durch die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffes nichts an ihrer günstigen Beschaffenheit als Nährboden für Bakterien verloren. Dass die Haut vor obiger Behandlung reichlich Fäulnisskeime enthielt, zeigten andere Stücke, welche gleichzeitig in feuchten Kammern durch Fäulniss zerstört wurden. Die gewonnenen Resultate bringen indess eine weitere Stütze für die Richtigkeit der Beobachtung Villon's, dass durch bestimmte Bakterien (ob durch eine oder mehrere Arten, ist, wie gesagt, noch zu entscheiden) die Haare aus der Haut gelöst werden. — Es ist nicht ausgeschlossen, dass weitere Versuche schliesslich die Einführung von Reinculturen dieser enthaarenden Bakterien in den Schwitzprocess zur Folge haben werden. Jedenfalls werden sie aber dem Gerber durch eine rationelle Desinfection der Häute Mittel an die Hand geben, die eigentlichen Fäulnisserreger abzutödten bezw. so in ihrem die Haut zerstörenden Wachsthum zu schwächen, dass die Haarung auch ohne die bisher erforderliche sorgfältige Ueberwachung des Schwitzens durch jene gutartigen Bakterien sich fehlerlos vollzieht. So könnten z. B. die in den Schwitzkammern aufgehängten Häute durch Dämpfe von Schwefel-

kohlenstoff oder ähnlichen in Dampfform wirkenden antiseptischen Stoffen sterilisirt und nach Verdrängung dieser Dämpfe durch sterile Luft mit in Wasser vertheilten Culturen der enthaarenden Bakterien überrieselt werden. Bei der Sterilisation, wie bei dem Haarungsprocess würde die Kammertemperatur auf dem Optimum des Bakterienwachsthums zu halten sein, wodurch sowohl die Abtödtung der Fäulnisskeime als auch der Verlauf des Haarungsprocesses durch die betreffenden Bakterien wesentlich beschleunigt würde. Die Einrichtung eines diesem Zwecke dienenden Schwitzraumes liesse sich nach dem Principe der oben beschriebenen feuchten Kammer ohne grosse Schwierigkeiten und Kosten bewerkstelligen, etwa wie Fig. 206 im Querschnitt zeigt. *A* ist ein Kasten aus Eisenblech, welcher durch geeigneten Anstrich luftdicht gemacht ist; er wird durch Flaschenzüge gehoben, um die Häute auf Rahmen *B* aufzuhängen. Zum Abschluss der Aussenluft senkt sich der Kasten in die Rinne *C* ein. Dieselbe wird mit Wasser, welches ein Antisepticum enthält, gefüllt; zugleich erhält dies Wasser in der Kammer die nöthige Feuchtigkeit. Die Rinne sowohl wie der Kammerboden wären aus wasserdichtem Material (Cementboden, der zweckmässig mit zähem Mineralöl gut durchtränkt werden könnte) zu fertigen. Durch *D* würde die sterile Luft an- und durch *E* abgesaugt werden; zwecks schnellerer Wirkung des Luftstromes würde auf *D* ein wagerechtes Siebrohr aufzusetzen sein. Die Sterilisirung der vorher durch ein geeignetes Luftfilter streichenden Luft liesse sich in einem Röhrensystem erreichen, welches in die Heizung des Dampfkessels bezw. in dessen Mauerung eingelassen würde. Der Schwefelkohlenstoff würde am besten in einer dem Kammerraum entsprechenden Menge durch eine Zerstäubungsvorrichtung von aussen in die geschlossene Kammer vertheilt. Die Inficirung der sterilisirten Häute schliesslich mit den betreffenden Reinculturen geschähe in der Weise, dass die Culturen, in Wasser vertheilt, mit Hilfe eines über den Häuten angebrachten Röhrensystems *F* auf diese niedergerieselt würden.

Fig. 206.



Chemische Natur der Aescher. J. v. Schröder und W. Schmitz-Dumont (Dingl. 300, 161) suchten durch Ermittelung und Bestimmung der im alten Aescher vorhandenen Stoffe die Frage zu entscheiden, ob durch das Altern bezw. durch die Fäulnissprocesse des Aeschers Stoffe entstehen, welche durch chemische Einwirkung auf die Häute den Einfluss des Kalkes in günstiger Weise ändern können. Zur Untersuchung wurde aus einem alten Aescher einer Lohgerberei nach gutem Aufrühren des Bodensatzes eine Probe von 10 *l* entnommen. Die faulig und nach Trimethylamin riechende Flüssigkeit wurde nach gutem Absetzen des Bodensatzes abgehebert und durch Filtriren über mit Salzsäure gewaschenem und geglühtem Sand völlig geklärt. Sie besass bei

17,5° eine Dichte von 1,0046 und gab mit Millonsreagens, sowie mit alkalischer Kupferlösung schwache Eiweissreaction.

In 1 *l* waren vorhanden:

15,009 g Trockensubstanz, wovon
11,856 „ organisch,
3,153 „ anorganisch.

Die anorganische Substanz bestand aus:

2,010 g CaO,
0,013 „ MgO,
1,130 „ Alkalisulfat und Chlorid.

Nach Regenerirung des vor der Filtration vorhandenen Kalkgehaltes waren in 1 *l* enthalten:

2,977 g CaO, wovon
1,299 „ CaO frei,
1,678 „ CaO gebunden an organische Verbindungen.

In 1 *l* waren ferner vorhanden:

1,649 g Gesammtstickstoff, davon
1,527 „ N in der Trockensubstanz,
0,122 „ N in den flüchtigen Basen, entsprechend 0,149 g NH_3,
2,022 „ durch Essigsäure fällbare Substanz, worin
0,044 „ Fettsäuren,
0,002 „ Asche,
1,976 „ eiweissartige Substanzen, enthaltend 0,280 g N = 14,21 Proc. N,
1,376 „ N im Filtrat der Essigsäurefällung,
0,480 „ flüchtige Säuren als Essigsäure berechnet, obwohl sie dem Geruche nach Capronsäure und verwandte enthielten,
9,354 „ durch Essigsäure nicht fällbare fixe, organische Substanz, welche als Träger der im Filtrat der Essigsäurefällung vorhandenen Stickstoffmenge abzüglich des N der flüchtigen Basen zu betrachten ist, mithin 1,376 g — 0,122 g = 1,254 g N = 13,41 Proc. enthält.

Zur Charakteristik der vorhandenen organischen Verbindungen lässt sich auf Grund dieser Untersuchung nicht viel sagen. In erster Linie liegen hier durch die Lebensthätigkeit der Fäulnisserreger erzeugte Umwandlungsproducte des durch Wirkung des Kalkwassers auf die Haut gelösten Coriins vor, und es darf angenommen werden, dass der durch Essigsäure abgeschiedene Niederschlag trotz seines geringeren Stickstoffgehaltes von 14,21 Proc. gegenüber 18,01 Proc. des reinen Coriins hauptsächlich aus dieser Substanz besteht. Die durch Essigsäure nicht fällbaren Umwandlungsproducte dürften, abgesehen von den mit Wasserdämpfen flüchtigen Säuren, aus Leimpepton oder ähnlichen Körpern bestehen; ihr Stickstoffgehalt von 13,41 Proc. entfernt sich nicht allzusehr von dem der Leimpeptone mit 15,3 Proc. — Jedenfalls kommen diese in der Aescherlauge vorhandenen Stoffe für die Wirkung des Aeschers nur insofern in Betracht, als sie das Wachsthum der Fäulnisserreger durch Darbietung geeigneter Nährstoffe fördern. Anders verhält es sich mit den bei der Fäulniss entstandenen, stark alkalisch wirkenden Aminen (Trimethylamin) und Ammoniak. Hier ist eine directe chemische Einwirkung auf die Haut nicht ausgeschlossen. Im vorliegenden Fall war

der Gehalt der Aescherlauge an diesen allerdings sehr gering (0,015 Proc.), so dass eine merkliche Beeinflussung der Haut nicht recht wahrscheinlich ist. Um zu entscheiden, ob die Aescherflüssigkeit noch mit CaO gesättigt war, musste der Bodensatz auf seinen Gehalt an Aetzkalk hin untersucht werden. Der nach 14tägigem Stehen der entnommenen Aescherprobe in verschlossener Flasche abgelagerte Satz wurde durch Abhebern der Flüssigkeit und schnelles, scharfes Pressen zwischen Filtrirpapier möglichst von Flüssigkeit befreit. Der Presskuchen wurde zur schnelleren Trocknung unter Vermeidung einer Kohlensäureaufnahme durch etwa vorhandenen Aetzkalk mit absolutem Alkohol schnell verrieben und der Alkohol abgegossen; dies wurde noch einmal mit Alkohol und dann mit wasserfreiem Aether wiederholt. Durch 5 Minuten langes Erhitzen auf 100° wurde schliesslich die nach Abgiessen des Aethers dem Rückstande anhaftende Menge Aether entfernt. So vorbereitet wurde der Bodensatz analysirt:

8,22	Proc.	$CaCO_3$,
43,99	„	CaO,
8,82	„	CaO an organische Substanz gebunden,
38,97	„	organische Substanz.

Aetzkalk war demnach noch reichlich im Bodensatze vorhanden, so dass die Aescherlauge selbst damit gesättigt sein musste.

Schwefelnatriumäscher und die Schwefelnatriumschwöde zum Enthaaren der Felle werden zusammengesetzt aus Schwefelnatrium, Kalk und Wasser. Um über die Rolle der beiden wirkenden Stoffe Kalk und Schwefelnatrium bei dem Haarungsprocesse eine Vorstellung zu gewinnen, musste zunächst festgestellt werden, ob diese nach Zugabe des Wassers unverändert bestehen bleiben, oder ob zwischen ihnen eine Umsetzung stattfindet. Da das unlösliche Calciumsulfid CaS nur langsam von Wasser unter Bildung des löslichen $Ca(HS)_2$ und $Ca(OH)_2$ zersetzt wird, so war immerhin die Möglichkeit, dass beim Ansetzen des Aeschers bez. der Schwöde die Umsetzung $CaO + Na_2S + H_2O = CaS + 2\,NaOH$ eintritt, nicht ohne Weiteres abzuweisen. Fand diese Umsetzung statt, so war von diesen Enthaarungsmitteln die combinirte Wirkung des Aetzkalkes und Aetznatrons, also neben der Lösung des Hautgewebes (speciell zunächst der Malpighi'schen Schicht), wie Praktiker als Wirkung des Aetznatrons annehmen, eine verstärkte Schwellung zu erwarten. Blieben CaO und Na_2S unverändert neben einander bestehen, so liess sich vermuthen, dass die haarsubstanzlösende Eigenschaft des Na_2S die Enthaarung beschleunigen würde, während die Schwellung der Haut, da Na_2S nicht schwellend wirken soll, herabgesetzt würde. — In der Lehrgerberei der Gerberschule zu Freiberg wird der Aescher nach folgender Vorschrift angesetzt: 1000 k Wasser und 6 k gebrannter Kalk werden mit 0,5 k technischem Schwefelnatrium versetzt und nach 24 Stunden nochmals 0,5 k dieses Salzes zugefügt. Das technische Schwefelnatrium, welches bei den folgenden Versuchen verwandt wurde, hatte folgende Zusammensetzung:

0,22 Proc. SiO_2,
0,05 „ Kohle,
67,02 „ H_2O,
32,71 „ Na_2S = 13,42 Proc. S.

CO_2, SO_3 und $Na_2S_2O_3$ waren nicht vorhanden. Das Präparat war demnach fast reines Na_2S, $9H_2O$ (enthält 13,33 Proc. S). Nach Maassgabe der vorstehenden Vorschrift wurden 12 g Kalk in einem 2-Literkolben zu Kalkmilch gelöscht, 1,090 g Schwefelnatrium in Wasser gelöst hinzugegeben und der Kolben bis auf einige Cubikcentimeter unterhalb der Marke mit Wasser gefüllt. Der Kalk färbte sich durch Bildung von etwas Schwefeleisen schwach grünstichig. Nach 24 Stunden wurde die zweite Portion Schwefelnatrium, 1,060 g, in wenig Wasser gelöst hinzugefügt, zur Marke aufgefüllt, unter wiederholtem Umschütteln 24 Stunden stehen gelassen und dann die Lösung vom Bodensatz abfiltrirt. In 1000 cc des Filtrats fanden sich: 1,2770 g CaO und 0,1325 g Schwefel. In dem Schwefelnatrium waren auf 1 *l* zugesetzt worden 0,1443 g S, entsprechend 0,3516 g Na_2S. Die Differenz von 0,0118 g S ist durch die Bildung von Schwefeleisen der Lösung entzogen worden, entsprechend einem Gehalt von 0,0265 g Fe in den 12 g CaO. Hierdurch ist in der Aescherflüssigkeit eine dieser Schwefelmenge äquivalente Menge NaOH = 0,0295 g in 1 *l* erzeugt worden. Die gefundene CaO-Menge entspricht der Löslichkeit desselben im Wasser. Somit ergeben sich als wirkende Factoren dieser Aescherlauge in 1 *l*:

1,2770 g CaO,
0,0295 „ NaOH,
0,3261 „ Na_2S = 92,74 Proc. des zugesetzten Na_2S.

Das Schwefelnatrium bleibt also als solches wirkender Bestandtheil des Aeschers. — Der Untersuchung der Schwefelnatriumschwöde wurde die folgende, gleichfalls in der obengenannten Lehrgerberei eingehaltene Vorschrift zu Grunde gelegt: 1 k Schwefelnatrium wird in so viel Wasser gelöst, dass 9 k Kalk, mit dieser Lösung gelöscht, einen dünnen Brei geben. Dementsprechend wurden in einem Kolben 50 g CaO mit 5,600 g Schwefelnatrium, gelöst in 150 cc Wasser, abgelöscht. Nach 1stündigem Stehen des verschlossenen Kolbens wurde der Inhalt in eine grosse Flasche gespült, mit Wasser bis zur Marke (= 3150 cc) aufgefüllt, gut umgeschüttelt und schnell filtrirt. Bei dem grossen Volum der gesammten Flüssigkeit durfte für die Berechnung das Volum des CaO, ohne wesentlichen Fehler zu begehen, unberücksichtigt gelassen werden.

In 100 cc waren enthalten 0,1160 g CaO,
„ 500 „ „ „ 0,1188 „ S,

mithin in der gesammten Flüssigkeit 0,7484 g S; zugesetzt als Schwefelnatrium waren 0,7515 g S. Es sind also in der Lösung 99,59 Proc. des angewandten Schwefels wiedergefunden worden, woraus zu schliessen ist, dass auch bei diesen veränderten Bedingungen, nämlich grösserer Concentration der Na_2S-Lösung und Einwirkung der durch Ablöschen

des CaO erfolgenden starken Erhitzung, eine Umsetzung zu CaS und NaOH nicht eingetreten ist. Der CaO-Gehalt von 1,160 g in 1 *l* erreicht noch nicht die Löslichkeitsgrenze des CaO in Wasser, darauf beruhend, dass die Flüssigkeit nicht lange genug mit dem CaO in Berührung war, um sich zu sättigen. — Bei gleichzeitiger Anwendung von CaO und Na_2S als Aescher oder Schwöde findet somit keine Umsetzung zwischen diesen Substanzen statt und es üben dieselben unverändert ihre specifische Wirkung auf Haut und Haar aus; höchst wahrscheinlich wird dabei gegenüber dem Kalkäscher das Enthaaren beschleunigt und die Schwellung der Haut vermindert. Bei der Schwöde spielt der CaO zugleich die Rolle eines Verdickungsmittels und bei Schwöde sowohl als Aescher wird er durch Bindung der von der Flüssigkeit absorbirten CO_2 einem Unwirksamwerden des Na_2S, welches durch CO_2 zerlegt wird, vorbeugen.

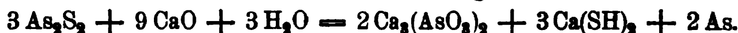
Arsenäscher und Arsenschwöde werden hergestellt durch Vermischen von gebranntem Kalk, rothem Arsenik und Wasser. Hierbei findet nun Umsetzung des Arseniks und Kalkes statt. Neben der energisch enthaarenden Wirkung soll durch diese Mittel eine besonders aufweichende auf die Häute ausgeübt werden, welche bei Verarbeitung stark getrockneter Häute (Kipse) durch keine andere Substanz erreicht werden könne. Viele Praktiker schreiben dies einem specifischen Einfluss des Arsens zu. Bei den folgenden Versuchen kamen zur Verwendung: Kalk aus Marmor gebrannt, eine Spur Eisen- und Kieselsäure haltend, und der technische rothe Arsenik. Da letzterer, ein ungleichmässig zusammengesetztes Product, neben As_2S_3 auch As_2S_2 und As_2O_3 enthalten kann, so musste zur Beurtheilung seiner Umsetzungen zunächst seine Zusammensetzung ermittelt werden. Sie ergab sich zu:

63,44 Proc. As,
36,51 „ S,
0,09 „ O,

entsprechend

73,56 Proc. As_2S_3,
26,11 „ As_2S_2,
0,37 „ As_2O_3.

Mit dem Arsenpräparat wurde ein Aescherversuch folgendermaassen angesetzt: 12 g Kalk wurden in einem 2-Literkolben zu dünnem Brei gelöscht, 4 g des Arseniks zugemischt und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Die orangerothe Farbe des Arsenpulvers änderte sich binnen 24 Stunden zu Chokoladenbraun, bedingt durch die Zersetzung des As_2S_2 unter Abscheidung von As nach der Gleichung:



$$3\,As_2S_2 + 9\,CaO + 3\,H_2O = 2\,Ca_3(AsO_3)_2 + 3\,Ca(SH)_2 + 2\,As.$$

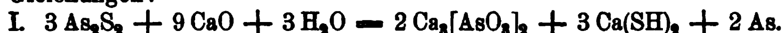
Unter öfterem Umschütteln verblieb dieser Versuch 48 Stunden im geschlossenen Kolben bei Zimmertemperatur. Dann wurde die abfiltrirte Flüssigkeit analysirt.

Auf 1 *l* war zugesetzt worden	Gefunden wurde	= Procent des Zugesetzten
1,2688 g As	0,0871 g As	6,82
0,7310 „ S	0,6162 „ S	84,30
6,0000 „ CaO	1,8260 „ CaO	30,43

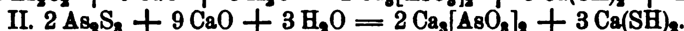
In dem Ungelösten liessen sich mit der Lupe noch orangerothe Theilchen, unzersetzter Arsenik, erkennen, wonach es erklärlich ist, dass nur 84,30 Proc. des zugesetzten Schwefels gefunden wurden. Nun wurde ein der Arsenschwöde entsprechender Versuch vorgenommen unter Einhaltung einer in der Lehrgerberei der Gerberschule zu Freiberg befolgten Vorschrift, nach welcher 10 k Kalk unter Zugabe von 2 k Arsenik mit etwa 20 *l* Wasser abgelöscht werden. Dementsprechend wurden 40 g Kalk und 8,00 g rother Arsenik gut mit einander verrieben, in einen Kolben gebracht und mit 160 cc Wasser abgelöscht. Der entstandene dünne Brei wurde zur möglichsten Vollendung der Reaction noch 1 Stunde auf dem Wasserbade digerirt, dann in eine geräumige Flasche gespült, bis zur Marke (3150 cc) mit Wasser aufgefüllt und nach gutem Umschütteln abfiltrirt. Der so erhaltenen Lösung war

zugesetzt worden	Gefunden wurde	= Procent des Zugesetzten
5,0752 g As	0,2088 g As	4,13
2,9240 „ S	2,7317 „ S	93,50
40,0000 „ CaO	6,1016 „ CaO	15,25

Die Umsetzung zwischen Kalk und Arsenik ist demnach in diesem Falle, unterstützt durch die beim Löschen des Kalkes aufgetretene Erhitzung und die nachfolgende Erwärmung so gut wie vollständig verlaufen. Aus dem Umstande, dass bei allen drei Versuchen nur geringe Mengen Arsen, dagegen fast aller Schwefel in Lösung gegangen ist, muss gefolgert werden, dass die Hauptreaction zu dem löslichen Calciumsulfhydrat und dem unlöslichen arsenigsauren Calcium geführt hat nach den Gleichungen:



I. $3\,As_2S_2 + 9\,CaO + 3\,H_2O = 2\,Ca_3[AsO_3]_2 + 3\,Ca(SH)_2 + 2\,As.$



II. $2\,As_2S_3 + 9\,CaO + 3\,H_2O = 2\,Ca_3[AsO_3]_2 + 3\,Ca(SH)_2.$

Ob die geringe Menge Arsen als arsenigsaures oder sulfarsenigsaures Salz bei Gegenwart des bedeutenden Ueberschusses an CaO in Lösung gegangen war, liess sich ohne Weiteres nicht entscheiden, obwohl mit Rücksicht auf den Ueberschuss an CaO zu vermuthen war, dass sämmtlicher Schwefel an Ca gebunden sei und die gelöste As-Menge der Löslichkeit des $Ca_3(AsO_3)_2$ in Wasser entspräche. Zur Klarstellung dieser Verhältnisse wurden 5 g arsenigsaurer Kalk mit 20 g CaO und 500 cc Wasser 6 Tage unter Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen. 250 cc mit HNO_3 zur Trockne verdampft gaben 0,3159 g Glührückstand, der in rauchender Salzsäure gelöst mit $SnCl_2$ eine kaum merkliche Arsenreaction, eine äusserst schwache Bräunung zeigte. Um dem etwaigen Einwande zu begegnen, dass während des Glühens durch reducirende Flammgase aus dem arsensauren Calcium As reducirt und verflüchtigt worden sei, wurden 225 cc eingedampft und der Rückstand

in rauchender Salzsäure gelöst mit $SnCl_2$ versetzt. Wiederum wurde nur eine ganz minimale Arsenreaction beobachtet. Der Versuch wurde wiederholt mit der Abänderung, dass 5 g As_2O_3, mit 50 g CaO gemischt, mit Wasser abgelöscht, zu 1 *l* aufgefüllt und 3 Tage bei 70 bis 80° auf dem Wasserbade belassen wurden. Je 500 cc wurden eingedampft und die 0,6403 g bez. 0,6411 g betragenden Rückstände mit $SnCl_2$ auf As geprüft. Es konnte auch diesmal nur eine verschwindende As-Reaction constatirt werden. Arsenigsaures Calcium ist demnach bei Gegenwart von überschüssigem CaO so gut wie unlöslich; das bei den beschriebenen Umsetzungsversuchen zwischen Kalk und rothem Arsenik in der Flüssigkeit gefundene As muss also durch die Wirkung des $Ca(SH)_2$ in Lösung gegangen sein. — In 1 *l* Aescherflüssigkeit:

0,3061 g $Ca_3(AsS_3)_2$,
0,8310 „ $Ca(SH)_2$,
1,3497 „ CaO.

Nach dieser Berechnung wäre mehr CaO in der Lösung vorhanden, als der Löslichkeit in Wasser (1,299 in 1 *l*) entspricht. Berechnet man die Bestandtheile auf $Ca_3(AsO_3)_2$, $Ca(SH)_2$ und CaO, so erhält man:

0,2423 g $Ca_3(AsO_3)_2$,
1,0416 „ $Ca(SH)_2$,
1,2386 „ CaO.

Hier bleibt CaO fast ebenso viel unter der Löslichkeitsgrenze zurück, als wie dieselbe im vorgehenden Falle überschritten wurde. Aus diesen Verhältnissen wäre, abgesehen von der hydrolytischen Spaltung in Ionen, zu folgern, dass das As als ein oxysulfarsenigsaures Calcium gelöst sei. Für die Aescherwirkung indess ist es gleichgültig, in welcher der erwähnten möglichen Formen das As zugegen ist. Um für die Arsenschwöde in gleicher Weise die löslichen Verbindungen zu berechnen, muss berücksichtigt werden, dass ein Theil des zugesetzten Wassers durch Bindung an CaO verschwindet. Die 40 g CaO brauchen zu ihrer Ueberführung in $Ca(OH)_2$ 12,9 cc H_2O; 160 cc waren zum Ablöschen angewandt worden; es sind also für die eigentliche Lösung rund nur 147 cc in Rechnung zu bringen. Da das Ablöschen in einem langhalsigen Kolben vorgenommen wurde, können nur geringe Mengen Wasser durch Verdampfen verloren gegangen sein, die hier, ohne einen Fehler zu begehen, ausser Betracht gelassen werden können. Nach den gefundenen Zahlen 0,2088 g As, 2,7317 g S, 6,1016 g CaO, welche mit Ausnahme des CaO für 147 cc Aescherlösung gelten, ergibt sich für die in der Arsenschwöde wirkende Flüssigkeit im Liter:

4,355 g $Ca_3[AsS_3]_2$,
27,780 „ $Ca(SH)_2$,
1,299 „ CaO.

Bei der Umsetzung des rothen technischen Arseniks mit Kalk entstehen somit As, $Ca_3(ASO_3)_2$, $Ca(SH)_2$ und eine wahrscheinlich geringe Menge $Ca_3(AsS_3)_2$. Von den entstandenen Verbindungen können nur

$Ca(SH)_2$ und vielleicht die geringe Menge $Ca_3(AsS_3)_2$ eine directe Wirkung auf die Haut ausüben. — Es wurde nunmehr eine gebrauchte Arsenäscherlauge untersucht. Dieselbe entstammte der Lehrgerberei zu Freiberg, war 3 Wochen zum Aeschern von Kipsen in Gebrauch gewesen, zeigte schwach fauligen Geruch und war durch suspendirte Theilchen bis zur Undurchsichtigkeit getrübt. Nachdem die Trübe sich gut abgesetzt hatte, liess sich die Flüssigkeit bei langsamer Filtration durch eine dreifache Lage starken, wolligen Filtrirpapiers völlig klar erhalten. In ihr wurde nach Zerstörung der organischen Bestandtheile durch $KClO_3$ und HNO_3 CaO, MgO, As und der gesammte S in bekannter Weise ermittelt. Der als Sulfid gebundene S wurde nach Versetzen der Flüssigkeit mit einem Ueberschuss an Ammoniak durch $AgNO_3$ ausgefällt und der S des abfiltrirten Ag_2S als $BaSO_4$ bestimmt; Gesammtstickstoff, sowie flüchtige Basen wurden auf dem bei Untersuchung des alten Kalkäschers angegebenen Wege festgestellt. Im Liter wurde so gefunden:

7,760 g organische Trockensubstanz,
4,472 „ Asche,
1,279 „ Gesammt-S,
0,640 „ Sulfid-S,
2,689 „ CaO,
Spur MgO,
0,0808 g As,
1,172 g Gesammt-N,
0,118 „ flüchtige Basen als NH_3 berechnet.

Vergleicht man die hier gefundene As-Menge von 0,0808 g mit den in den beiden Aescherversuchen zu 0,0871 g und 0,09949 g für 1 *l* Flüssigkeit ermittelten, so zeigt sich in diesem Falle, dass durch die gelösten organischen Stoffe eine grössere Löslichkeit der vorhandenen Arsenverbindungen und damit eine intensivere Wirkung derselben im Aescher nicht herbeigeführt worden ist. Auf einen zu geringen Zusatz von rothem Arsenik zu dem Aescher ist dies in diesem Falle nicht zurückzuführen, wie der Gehalt an Schwefel 1,279 g gegenüber 0,6162 g und 0,6289 g in den beiden Aescherversuchen beweist. Die Menge des gesammten Schwefels im Vergleich zu dem Sulfidschwefel zeigt, dass der Wirkungswerth des $Ca(SH)_2$ während des 3wöchentlichen Betriebes um rund 50 Proc. gesunken ist. — In Anbetracht des fauligen Geruches dieser Arsenäscherlauge ist die behauptete conservirende Wirkung des Arseniks kaum für einen wesentlichen Factor des Arsenäschers zu halten; doch ist die Entscheidung dieser Frage erst von bakteriologischen Untersuchungen zu erwarten. — Der Vollständigkeit halber wurde auch der Bodensatz dieser Arsenäscherflüssigkeit untersucht und gefunden:

75,89 Proc. organische Substanz,
24,11 „ Asche,
2,13 „ As,
0,06 „ S,
0,16 „ CO_2,
10,99 „ CaO,
7,25 „ MgO

Es zeigt sich also auch hier, dass Arsen vollauf vorhanden war, für den Fall, dass eine nachträgliche Lösung desselben durch organische Stoffe eingetreten wäre, und ferner aus dem minimalen Schwefel- und hohen Arsen-Gehalt, dass die Umsetzung zwischen Kalk und Arsenik genau so verlaufen ist, wie bei den hier im Kleinen angestellten Aescherversuchen. Die bei diesen Versuchen erhaltenen Resultate sind demnach auch für die Praxis maassgebend. Zu weiteren Versuchen wurde eine Lösung von Calciumsulfarsenit durch Sättigen einer wässerigen Lösung von $Ca(SH)_2$ mit reinem As_2S_3 hergestellt, wobei die Bestandtheile sich unter Entweichen von H_2S zu dem Salze $CaAs_2S_4$ verbinden. Die von ungelöstem As_2S_3 abfiltrirte Flüssigkeit wurde zunächst analysirt. Aus 25 cc auf 100 cc verdünnt wurde durch verdünnte Schwefelsäure das As_2S_3 ausgefällt, dasselbe nach Verdrängen des entwickelten H_2S aus der Flüssigkeit durch CO_2 im Gooch-Tiegel abfiltrirt, getrocknet und mitsammt dem Tiegel zur Entfernung von beigemischtem Schwefel im Soxhlet'schen Apparat mit CS_2 extrahirt, dann bei 90° getrocknet und gewogen. Das Filtrat vom Trisulfid wurde zur Bestimmung des Ca in kleiner Platinschale zur Trockne gebracht, mit etwas Schwefelsäure durchfeuchtet, leicht zum Glühen erhitzt und nach dem Erkalten gewogen. So ergaben 25 cc:

1) 0,2338 g As_2S_3 und 0,1308 g $CaSO_4$,
2) 0,2314 „ As_2S_3 und 0,1314 „ $CaSO_4$.

Aus dem Mittel berechnet sich das Molecularverhältniss $As_2S_3 : CaS = 1 : 1,02$. Die Lösung enthielt also thatsächlich die Verbindung $CaS . As_2S_3 = CaAs_2S_4$, und zwar in 1 *l* 12,08 g. — Andere Sulfarsenite des Calciums waren hier nicht mit in Betracht zu ziehen, denn die sauren, z. B. $CaS . 4\,As_2S_3$ und $CaS . 9\,As_2S_3$ sind unlöslich in Wasser, während basische Verbindungen, wie $7\,CaS . As_2S_3 + 25\,H_2O$, in Lösung dissociirt die Wirkung des $Ca(SH)_2$ zeigen müssen. Obige Lösung wurde in folgender Weise zur Wirkung auf behaarte Haut gebracht: Von einer frischen, gesunden, nicht haarlässigen, gut gereinigten Kuhhaut wurden je zwei 50 qc grosse Stücke in eine völlig mit der Calciumsulfarsenitlösung gefüllte, 250 cc fassende Glasbüchse gegeben und dieselbe mit eingeschliffenem Stöpsel geschlossen. Am 10. Mai wurden in der Art drei Glasbüchsen beschickt und blieben so bei Zimmertemperatur bis zum 4. Juni stehen. In keiner der drei Büchsen war binnen dieser zur Haarung reichlich bemessenen Zeit die Haut merklich verändert worden. Die Haare sassen ebenso fest wie in der frischen Haut; die Haut selbst war weder verfallen noch geschwellt; gleich weich und elastisch, unterschied sie sich von der frischen nur dadurch, dass sie von der Lösung durch und durch gelb gefärbt war, wie sich beim Zerschneiden der Stücke zeigte. Die gelbe Färbung liess sich durch Wasser nicht merklich auswaschen, verschwand aber beim Liegen der Hautstücke an der Luft in Folge Zersetzung des aufgenommenen Calciumsulfarsenits; gleichzeitig lockerten sich auch die Haare. Diese letztere Erscheinung hat denselben Grund wie das bei drei anderen Versuchen in offenen Gefässen constatirte

Lockern der Haare in der Calciumsulfarsenitlösung. Sobald diese Lösung längere Zeit mit der Luft in Berührung bleibt, scheidet sich ein gelber Niederschlag, ein saures Sulfarsenit, aus und die Flüssigkeit enthält freies $Ca(SH)_2$, welches nun die Haare lockert. Das sulfarsenigsaure Calcium selbst verhält sich jedoch nach diesen Versuchen indifferent gegen Haut und Haar, wirkt nicht enthaarend und es bleiben für die Wirkung des Arsenäschers bez. der Arsenschwöde nur die Factoren $Ca(SH)_2$ und $Ca(OH)_2$ bestehen.

Enthaarungsprocess durch Schwitzen und Aeschern. F. H. Haenlein (Dingl. 301, 65) berichtet ausführlich über J. v. Schröder's Versuche über den Enthaarungsprocess. Das sogen. Schwitzen, die primitivste Methode, eine Haut zum Enthaaren vorzubereiten, besteht darin, die frische oder wiedererweichte Haut einige Zeit in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre zu belassen. Dabei sind in der Praxis aber mehrere Abarten gebräuchlich, welche sich unterscheiden durch die angewandte Temperatur, durch die Art und Weise, wie der Schwitzraum mit Wasserdampf gesättigt wird, und durch die Aufbewahrungsart der Häute, ob liegend oder hängend, einzeln oder in Haufen zusammengepackt u. s. f. — Als Schwitzraum diente eine gewöhnliche feuchte Kammer, wie sie zu bakteriologischen Arbeiten gebräuchlich ist. Diese bietet den Vortheil, dass man die Vorgänge bequem beobachten kann, die Regelung der Temperatur in der Hand hat, u. U. Gase einleiten oder durchleiten kann u. s. w. In die feuchte Kammer wurden nun die Hautstücke auf Petri'sche Schälchen gelegt und zwar mit den Haaren nach oben. Für den ersten Versuch, die Haare in der feuchten Kammer abzuschwitzen, dienten 4 conservirte Hautstücke, nachdem dieselben durch Wässern und Waschen vom Kochsalz wieder befreit worden waren. Sie wurden in 4 feuchte Kammern vertheilt und zwar am 1. Mai Abends 6 Uhr bei einer Temperatur von beiläufig 16°. Am 4. Mai Vormittags 10 Uhr war noch keine merkbare Lockerung der Haare eingetreten; wohl aber war ein ganz schwacher Fäulnissgeruch wahrzunehmen. Ein Stück angefeuchtetes rothes Lackmuspapier in die feuchte Kammer gebracht wurde nach Verlauf von $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde gebläut. Es war also bereits Ammoniak vorhanden, ohne dass das Stadium der Enthaarungsfähigkeit erreicht worden war. Zwei Tage später, am 6. Mai 10 Uhr Vormittags, trat der Fäulnissgeruch stärker auf. Feuchtes Lackmuspapier wurde schnell gebläut. Die Menge des Ammoniaks in der feuchten Kammer hatte also sehr zugenommen. Das Enthaaren konnte jetzt mit Leichtigkeit vorgenommen werden. Nur einige sogen. „Grundhaare" sassen noch fest. Von den 4 Versuchsstücken wurde das eine (Nr. 1) nun vollständig enthaart, während die anderen 3 (Nr. 2 bis 4) noch länger in der feuchten Kammer gelassen wurden. Die Haare lösten sich bei Nr. 1 sehr leicht ab und die Narbenseite der Haut zeigte sich nach dem Enthaaren vollkommen gesund und normal. Es dürfte daher wohl auch der gerberisch richtige Zeitpunkt für das Enthaaren gewesen sein, im vorliegenden Falle also beiläufig nach $4^1/_2$ bis 5 Tagen bei einer durchschnittlichen Tem-

peratur von 16°. Die Epidermis der Haut löste sich gleichzeitig in ganzen, mehrere Quadratcentimeter grossen Fetzen ab, deren jeder eine ganze Gruppe von Haaren umschloss. — Dass sich Epidermis und Haare nach dem Schwitzen oder Aeschern gleichzeitig von der Lederhaut lostrennen, wird verständlich, wenn man die histologischen Beziehungen berücksichtigt, in denen beide Organe zu einander stehen. Die Epidermis überzieht die gesammte Lederhaut an ihrer ganzen Oberfläche als eine ununterbrochene, zusammenhängende Decke; sie folgt allen Unebenheiten der Lederhaut, den Erhebungen und Vertiefungen, Falten und Runzeln, und lässt im gesunden und unversehrten Zustand der Haut keinerlei Unterbrechung in Form von Löchern o. dgl. erkennen. Auch an den Stellen, wo die Haare sitzen, hat die Epidermis keineswegs Löcher, durch welche die Haare hindurchgesteckt wären, sondern sie ist in die Vertiefung der Lederhaut, in welcher das Haar sitzt, selbst eingestülpt und kleidet die ganze Einsenkung (den Haarbalg) bis auf den Grund wie eine Tapete aus, so dass das Haar trotz seiner tiefen Einsenkung in die Lederhaut doch nirgends mit dem Gewebe der letzteren in unmittelbarer Berührung steht. An der tiefsten Stelle geht die Epidermis in das Haar selbst über und hat sich das Haar an dieser Stelle lediglich aus dem Epidermisgewebe heraus gebildet und stellt überhaupt nichts anderes dar, als ein langgestrecktes Anhängsel der Epidermis selbst. Der epidermoidale Charakter der Haare zeigt sich aber nicht nur in der Entwickelungsgeschichte, sondern macht sich auch im fertigen Zustande noch geltend durch den anatomischen Bau und durch das chemische Verhalten. Während in dem Faserbündelgeflecht der Lederhaut die Zellenstructur völlig verloren gegangen ist, zeigen die Epidermis sowohl als die Haare einen zelligen Aufbau. In der Epidermis sind die Zellen der oberflächlichsten Lagen ausgetrocknet und verhornt und dadurch sowohl gegen mechanische als auch chemische Einwirkungen sehr widerstandsfähig geworden. Die am tiefsten liegenden Zellen aber, welche unmittelbar an die Lederhaut grenzen und das sogen. Malpighi'sche Schleimnetz bilden, sind noch dicht mit lebensfähigem Protoplasma erfüllt, lassen in der Regel auch einen deutlichen Zellkern erkennen und vermehren sich durch Theilung. Die Wände dieser Zellen sind sehr zart und ebenso wie der protoplasmatische Zellinhalt der Lösung durch eiweisslösende Mittel, also besonders alkalische Flüssigkeiten, leicht zugänglich. Auch bei den Haaren sind die der Peripherie zunächst gelegenen Zellen, welche die Haarrinde bilden, stark verhornt und, soweit das Haar über die Hautoberfläche hervorragt, völlig ausgetrocknet. Der am tiefsten in die Haartasche eingesenkte Theil des Haares, die Haarzwiebel, aber besteht aus theilungsfähigen, dicht mit Protoplasma angefüllten und mit Zellkernen versehenen Zellen mit zarten Wänden, die sich gegen die Einwirkung von Alkalien ähnlich verhalten, wie die Zellen der Malpighi'schen Schleimschicht. — Es sind nun immer die am tiefsten gelegenen Zellen der Epidermis und ebenso die untersten Zellen der Epidermisanhänge, also der Haare, welche durch den Schwitzprocess bei hinreichend

langer Dauer desselben zerstört bez. gelöst werden, oder deren Festigkeit bei kürzerer Einwirkung wenigstens so weit verringert wird, dass die kleinste Kraft hinreicht, um eine mechanische Trennung zu bewirken. Durch die Enthaarungsmittel (Schwitzen oder Kälken) wird also die gesammte Haut in zwei Theile gespalten, deren einer aus der Lederhaut nebst dem Unterhautgewebe besteht und deren anderer die Epidermis in ihrer ganzen Ausdehnung sammt ihren Anhängseln, den Haaren, darstellt. Dass sich dieser andere Theil nicht als zusammenhängendes Ganze abtrennen lässt, beruht eben auf dem zelligen Bau der Epidermis, und der Zerfall in die einzelnen Haare und einzelne Stücke, ja selbst in einzelne Zellen ist erst eine secundäre Folge des zerstörenden Einflusses der Enthaarungsmittel und der mechanischen Zerreissungen während der Operation des Enthaarens selbst. — Die Zellen der Epidermis unter sich bilden auch nach Beendigung des Schwitzprocesses oder der Aescherung noch ein zusammenhängendes Gewebe. Unterwirft man ein Stück Haut dem Schwitzprocesse so lange, bis es zum Enthaaren völlig reif ist, und härtet es dann, ohne das Enthaaren selbst vorzunehmen, in Alkohol, so wird durch die wasserentziehende Wirkung des Alkohols das ganze Zellgewebe der Epidermis zwar bis zu einem gewissen Grade wieder hart, fest und widerstandsfähig, aber der bereits gelockerte oder schon ganz verloren gegangene Zusammenhang zwischen der Lederhaut und der Malpighi'schen Schleimschicht wird nicht wieder hergestellt. Es gelingt nun leicht, grössere Stücke der Epidermis loszulösen, welche sehr schön die sackartigen Einstülpungen in der Haartasche erkennen lassen. Freilich erhält man keinen unten geschlossenen Sack mit dem Haar, weil in der Regel an der Stelle, wo die Mündungen der Haarbalgdrüsen eine Unterbrechung der Epidermis bedingen, ein Zerreissen stattfindet. — Wie bereits bemerkt, wurden die mit Nr. 2 bis 4 bezeichneten Hautstücke noch länger in ihren feuchten Kammern gelassen, um zu beobachten, wie sich die Haut verhält, wenn sie über die erforderliche Zeit hinaus in der Schwitze bleibt. Im Einzelnen war hierbei folgendes zu bemerken: Am nächsten Tage (7. Mai, 10 Uhr Vormittags) wurde Nr. 2 enthaart. Diese Arbeit wurde mit Leichtigkeit ausgeführt. Nach Entfernung der Hauptmasse der Haare zeigte sich die Haut noch völlig gesund und normal und liess keinerlei verdorbene Stellen erkennen. Die sogen. Grundhaare liessen sich mit dem Hornspatel nur schwer entfernen, mit einer Pincette aber ebenso leicht wie die anderen Haare. Leicht liessen sie sich auch beseitigen mit einem stumpfen Messerrücken, nachdem die übrigen Haare bereits entfernt waren. — Es finden sich stets zwischen der übrigen Masse der Haare zerstreut, mehr vereinzelt stehend, einige Haare, welche nach dem Abstreichen der Hauptmenge der Haare zurückbleiben und die Blösse noch spärlich bedecken. Diese zurückbleibenden Haare bezeichnet der praktische Gerber als „Grundhaare"; sie bieten ihm einen Anhalt, um die Geschicklichkeit des Arbeiters zu beurtheilen. Je geschickter der Arbeiter ist, um so weniger „Grundhaare" lässt er in der Blösse sitzen. Betrachtet man diese Grundhaare etwas näher, so lässt sich im Vergleich

mit den übrigen Haaren kein anderer Unterschied bemerken als höchstens der, dass der Haarschaft, d. i. der über die Hautoberfläche hervorragende Theil, meistens ziemlich kurz ist. Die Haarwurzel reicht bis in dieselbe Region der Lederhaut hinab und ist an ihrer Basis bald mehr, bald weniger, bald gar nicht zwiebelartig verdickt, wie dies bei den sonstigen Haaren der Fall ist. — Bei den praktischen Gerbern findet man verschiedene Ansichten über die Ursache des Sitzenbleibens der Grundhaare verbreitet. Manche sind der Ansicht, dass der Zusammenhang zwischen der Basis der Haarzwiebel und der die letztere tragenden Haarpapille ein festerer sei als bei den gewöhnlichen Haaren. Andere meinen, dass bei den Grundhaaren die Haartasche und mithin auch die Haarwurzel am Grunde hakenförmig gekrümmt sei und dadurch das Herausziehen des Haares erschwert werde. Solche Krümmungen kommen zwar in bald stärkerem, bald schwächerem Grade thatsächlich vor, aber doch nicht regelmässig, sondern nur ausnahmsweise und können schon deshalb zur Erklärung einer allgemeineren Erscheinung nicht herangezogen werden. Die beste Erklärung ist wohl die, dass die Grundhaare wegen der Kürze des Haarschaftes von dem Instrumente nicht gefasst werden, weil die benachbarten, sie überragenden, grösseren Haare einen Schutz davor bilden. Dafür spricht auch die erwähnte Beobachtung über die leichte Entfernung der Grundhaare bei dem Hautstück Nr. 2 nach Beseitigung der übrigen Haare. — Das Hautstück Nr. 3 wurde am 10. Mai Vormittags 10 Uhr enthaart, also nach $8^1/_2$ Tagen. Die Haare gingen dabei durchgängig sehr leicht und beim Enthaaren trat unter dem Drucke des Spatels eine ziemlich beträchtliche Menge von Schleim aus. Der Narben zeigte sich zwar überall stark erweicht, ohne aber irgend welche Beschädigungen erkennen zu lassen. Das Hautstück Nr. 4 endlich wurde noch bis zum 2. Juni liegen gelassen. Es erschien nun gänzlich verdorben. Grosse Mengen von Schleim liessen sich schon mit leichtem Drucke ausstreichen; eigentliche Beschädigungen aber in Form von Löchern oder überhaupt von missfarbigen, gegen ihre Umgebung abgegrenzten Flecken waren nicht zu bemerken. — Um den Einfluss zu untersuchen, welchen die Gegenwart des Kochsalzes auf den Verlauf des Schwitzprocesses ausübt, wurde am 4. Juni ein Hautstück aus der Salzlösung genommen und direct, so wie es war, also mit dem Salze in eine feuchte Kammer gebracht und bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Am 10 Juni, also nach 6 Tagen, wurde nachgesehen und die Haut noch vollkommen frisch wie zu Anfang befunden. Auch an allen folgenden Beobachtungstagen konnte keinerlei Veränderung wahrgenommen werden, bis sich zuerst Mitte Juli eine Spur von Geruch in der feuchten Kammer bemerkbar machte. Die Haut selbst erschien aber auch zu dieser Zeit noch ganz frisch und die Haare ganz fest. Am 3. August war der Befund noch derselbe: die Haut frisch, die Haare fest; etwas Ammoniak lässt sich mit Lackmuspapier in der feuchten Kammer nachweisen. Am 19. August liessen sich einzelne Haare loslösen, wenn auch schwer. Auch weiterhin schritt die Veränderung ausserordentlich

langsam vorwärts. Mitte October trat zwar der Ammoniakgeruch etwas deutlicher auf und es gingen einige Haare mehr, aber erst im November, also nach beiläufig 5 Monaten, war der Schwitzprocess so weit gediehen, dass sich die Haut einigermaassen und mit Mühe enthaaren liess. Für die Praxis, wo die Zulassung so langer Zeiträume selbstredend absolut ausgeschlossen ist, muss die Gegenwart erheblicher Mengen von Kochsalz nicht nur als ein Hemmniss, sondern geradezu als ein Hinderniss für den Schwitzprocess betrachtet werden. — Zugleich mit dem vorstehend geschilderten Versuch wurde ein Controlversuch ohne Salz angestellt. Es wurde dem Vorrath ein zweites Stück Haut entnommen und zunächst 3 Tage lang (vom 1. bis 4. Juni) durch Wässern sorgfältig vom Salze befreit. Am 4. Juni Vormittags wurde dieses Hautstück zu gleicher Zeit mit dem anderen, salzhaltigen, in eine feuchte Kammer gebracht und bei einer Zimmertemperatur von 18,8 bis 20,2° sich selbst überlassen. Am 7. Juni Nachmittags liessen einige Haare bereits eine Lockerung bemerken, jedoch erforderte das Enthaaren noch Mühe und die Haut war offenbar für den Enthaarungsprocess noch nicht reif. Am 10. Juni Vormittags liess sich die ganze Haut so vollständig und glatt bis auf wenige Grundhaare mit Leichtigkeit enthaaren, dass die Annahme gerechtfertigt war, der Schwitzprocess sei bereits 1 oder $1^1/_2$ Tag vorher in der Hauptsache beendigt gewesen. Nach dem Enthaaren wurde die Haut wieder in die feuchte Kammer zurückgebracht, um im Vergleich zu obigem Salzversuch den deutlichen Beginn der Fäulniss zu beobachten. Nach dem Aussehen der Haut und der Stärke des Ammoniakgeruches konnte schon nach 8 Tagen die eingetretene Fäulniss constatirt werden.

Ausserordentlich auseinander gehen die Ansichten der praktischen Gerber über die Art und Weise, wie ein Aescher richtig geführt werden muss, besonders ob der Aescher viel oder wenig ungelösten bez. suspendirten Kalk enthalten soll, wie oft ein und derselbe Aescher gebraucht werden darf, ob die ganze Aescherung in einem Geschirr zu Ende zu führen ist, ob die Häute von vornherein in einem frisch angestellten, sogen. Weissäscher oder zunächst in einen alten bez. faulen Aescher gebracht werden sollen u. s. f. Den verschiedenen Ansichten entsprechend, ist auch die Handhabung des Aescherns in der Praxis sehr verschieden. Von einem förmlichen Geizen mit Kalk bis zu wahrer Kalkverschwendung kann man alle möglichen Mittelstufen finden. Nicht selten findet man bei den Praktikern die Ansicht, dass grosse Mengen von Kalk im Aescher deshalb zu vermeiden seien, weil sie die Haarlockerung beeinträchtigen oder auch ganz verhindern würden. Bei den meisten praktischen Gerbern aber ist die Ansicht verbreitet, dass die Verwendung eines reinen frischen Kalkäschers nicht zweckmässig sei, sondern dass man vortheilhaft immer etwas faulen oder wenigstens gebrauchten Aescher zusetzen müsse. — Zur Beleuchtung dieser verschiedenen Ansichten diente folgende Reihe von Versuchen, bei denen die Aescherung der Haut vorgenommen wurde theils mit, theils ohne Zusatz von bereits gebrauchter Aescherflüssigkeit und bei denen die Kalkmengen in weiten Grenzen schwankten, und zwar

von gänzlicher Abwesenheit des Kalkes bis zu solchen Mengen, dass der Aescher eine breiartige Consistenz erhielt. Als Aeschergefässe dienten Batteriegläser von etwas mehr als 1 *l* Inhalt, welche in jedem Versuche mit 1 *l* Aescherflüssigkeit gefüllt wurden. In jedes Gefäss wurden drei gut ausgewässerte Hautstücke von zusammen etwa 210 g Grüngewicht gebracht. Auf 1 Th. Grünhaut kamen daher 4,8 Th. Aescher, ein Verhältniss, wie es in der Praxis sehr häufig gebraucht wird. Die für die Versuche verwendete gebrauchte Aescherflüssigkeit wurde einer Lohgerberei in Tharand entnommen. Vor dem Gebrauch wurde umgeschüttelt, der Kalk absetzen gelassen und nur die überstehende Flüssigkeit verwendet. Für die Bereitung eines frischen oder Weissäschers ist ein in der praktischen Gerberei vielfach gebrauchtes, normales Verhältniss: 6 k gebrannter (ungelöschter) Kalk auf 1 cbm Wasser. In diesem Verhältniss wurde auch bei den folgenden Versuchen der Aescher mit der kleinsten Kalkmenge zubereitet, während die anderen eine steigende vielfache Menge davon erhielten. Der Kalk wurde jedesmal als gebrannter Kalk abgewogen und dann erst gelöscht. Die Aescherflüssigkeiten in den einzelnen Versuchen hatten folgende Zusammensetzung: Es enthielten:

Nr. 1: 1 *l* reines Wasser.
„ 2: 1000 cc Wasser + 6 g gebrannten Kalk,
„ 2a: 750 cc Wasser + 250 cc gebrauchte Aescherflüssigkeit + 6 g gebrannten Kalk,
„ 3: 1000 cc Wasser + 18 g gebrannten Kalk,
„ 3a: 750 cc Wasser + 250 cc gebrauchte Aescherflüssigkeit + 18 g gebrannten Kalk,
„ 4: 1000 cc Wasser + 30 g gebrannten Kalk,
„ 4a: 750 cc Wasser + 250 cc gebrauchte Aescherflüssigkeit + 30 g gebrannten Kalk,
„ 5: 1000 cc Wasser + 100 g gebrannten Kalk,
„ 6: 1000 cc Wasser + 300 g gebrannten Kalk.

Das in Nr. 2 angewandte Verhältniss zwischen Wasser und Kalk ist in der Lehrgerberei der Deutschen Gerberschule gebräuchlich. Nr. 4 stellt ungefähr die Grenze dar, bis zu welcher manche Gerber noch gehen, welche den Kalk verschwenden. Nr. 6 war ganz dickflüssig, wie Mauerbrei. Von den zu den Versuchen dienenden Hautstücken kamen am 4. Juni Vormittags je drei Stück in jeden Aescher, nachdem sie zuvor 3 Tage lang, wie gewöhnlich, gewässert worden waren. Am 7. Juni Nachmittags wurde die Enthaarungsfähigkeit geprüft; dabei ergab sich bei Nr. 1 ein ganz negatives Resultat. Die mit Nr. 2 bis 6 bezeichneten Hautstücke dagegen liessen sich alle ohne Ausnahme ziemlich leicht enthaaren bis auf einige wenige sog. Grundhaare. Irgend ein gradueller Unterschied in der Weise, dass die kalkreichen Aescher die Haut besser zum Enthaaren vorbereitet hätten, oder dass die mit gebrauchter Aescherflüssigkeit versetzten Aescher stärker oder schwächer gewirkt hätten als die reinen frischen Aescher, war nirgends zu bemerken. — Nach der Enthaarung wurden die Hautstücke alle wieder in ihre Aescher zurückgebracht, bez. Nr. 1 mit den Haaren weiter darin belassen. Am 10. Juni

Vormittags wurde Folgendes beobachtet: Die Flüssigkeit in Nr. 1 beginnt einen fauligen Geruch zu entwickeln. Die Haarlockerung ist stellenweise eingetreten. An einzelnen, aber ungleichmässig vertheilten Stellen lassen sich auch die Haare zugleich mit der Epidermis entfernen. Eine richtige Enthaarung ist indessen nicht möglich, da die Hautstellen mit noch festsitzenden und solche mit bereits gelockerten Haaren ganz unregelmässig mit einander abwechseln und da das Enthaaren selbst an den Stellen, wo es überhaupt möglich war, nur schwierig und unter Anwendung von starkem Druck ausgeführt werden konnte. Der Geruch, welchen diese Haut verbreitet, ist übrigens deutlich verschieden von demjenigen, wie er sich in der „Schwitze" bemerkbar macht. — Vergleicht man mit diesem Versuche Nr. 1 den oben beschriebenen, gleichzeitig angestellten Schwitzversuch in der feuchten Kammer, so zeigt sich im Erfolge ein wesentlicher Unterschied. Während die Haare in der feuchten Kammer ganz gut gingen, gehen sie nach gleichlangem Aufenthalt der Haut unter Wasser theils schwer, theils gar nicht. Will man nach einer Erklärung hierfür suchen, so kommt es zuvörderst darauf an, ob man den ganzen Process der Lockerung der Oberhaut und der Haare als eine reine und directe Bakterienwirkung auffasst oder als eine Wirkung von alkalischer Flüssigkeit, wie sie im Kalkäscher von vornherein vorhanden ist und wie sie sich in der Schwitze oder im Wasser erst durch Entstehung von Ammoniak aus der Haut bildet. Im ersteren Falle würde man zu der Ansicht gelangen, dass die Fäulnissbakterien, welche am Schwitzprocess betheiligt sind, den Sauerstoff der Luft gebrauchen. Villon bezeichnet sein Bactérie pilline auch ausdrücklich als aërob. An demselben Beobachtungstage (10. Juni) wurde in den mit Nr. 2 bis 6 bezeichneten Aeschern zuerst das Auftreten eines Geruches bemerkt, der indessen entschieden weit schwächer war als bei Nr. 1. 8 Tage später (am 18. Juni) zeigte sich sehr deutlich, dass die Fäulniss in reinem Wasser am stärksten vorgeschritten war, wenn man das Gefäss Nr. 1 mit Nr. 2 bis 6 verglich, abgesehen natürlich von den mit Nr. 2a, 3a und 4a bezeichneten, welche von vornherein alte Aescherflüssigkeit enthielten. Jedenfalls ist der Unterschied in der Wirkung der kalkfreien und der kalkhaltigen Flüssigkeiten auf die antiseptischen Eigenschaften des Kalkes zurückzuführen. Es erscheint insbesondere bemerkenswerth, dass die Hautstücke in Nr. 1 am 18. Juni zwar schwache, aber entschiedene Anfänge der Fäulniss zeigten, dass aber trotzdem die Enthaarung noch nicht ordentlich, sondern nur stellenweise und ungleichmässig ausgeführt werden konnte. Im Ganzen geht aus den Versuchen Nr. 1 bis 6 hervor, dass die Menge des Kalkes innerhalb weiter Grenzen keinen Einfluss auf die Aescherzeit hat und dass es deshalb zwecklos ist, dem Aescher irgend welche erheblichere Mengen von Kalk behufs Abkürzung der Aescherzeit zuzusetzen. Es ergibt sich aber ferner, dass der Zusatz von gebrauchtem Aescher zu frischem für die Zeitdauer der Aescherung auch keine wesentliche Bedeutung hat, wenigstens nicht, soweit die Enthaarung in Betracht kommt. Zwei andere, an sich sehr wichtige Wirkungen, welche der

Aescher auf die Haut ausübt, nämlich die Lockerung und die Schwellung des Hautgewebes, blieben bei diesen Versuchen unberücksichtigt. — Hieran schloss sich noch eine kleine Versuchsreihe über die Frage, ob es einen bemerkenswerthen Unterschied in der Zeitdauer oder im Erfolge der Aescherung bedingt, wenn das Salz zuvor ausgewässert wird oder nicht. Als Aeschergefässe dienten wieder Batteriegläser von reichlich 1 *l* Inhalt. In jedes Gefäss wurden 3 Hautstücke und 1 *l* Wasser gebracht, so dass das Verhältniss zwischen Grünhaut und Wasser dasselbe blieb, wie im vorigen Versuche. Die Haut wurde diesmal aus dem conservirten Vorrath direct mit dem Salze in die Aeschergefässe gebracht und zwar am Vormittag des 23. Juni. Die verwendeten Aescherflüssigkeiten waren folgendermaassen zusammengesetzt: Es enthielt

Nr. 1: 1000 cc Wasser und 6 g gebrannten Kalk,
„ 2: 1000 „ „ „ 18 „ „ „
„ 3: 1000 „ „ „ 30 „ „ „

Schon am 25. Juni Nachmittags fingen die Haare zum Theil an zu gehen und am 26. Juni Vormittags konnten sämmtliche Hautstücke aus allen drei Gläsern ohne jede Schwierigkeit enthaart werden. Die Menge des Salzes, welches an und in der Haut enthalten ist, ist im Verhältniss zur Menge des Wassers nur sehr gering. Es wird nach dem Einbringen der Haut in die Aescherflüssigkeit bald ausgelaugt und es entsteht eine Kochsalzlösung, welche freilich so verdünnt ist, dass sie eine conservirende Wirkung nicht mehr ausüben kann. Die Hautstücke verhalten sich in Folge dessen der Aescherflüssigkeit gegenüber so, als ob sie zuvor ausgewässert worden wären, und der Unterschied besteht nur darin, dass hier die Aescherflüssigkeit selbst das Auswässern besorgt hat. Aus diesem Versuchsresultat soll aber keineswegs geschlossen werden, dass das Auswaschen des Salzes vor der Aescherung in der Praxis eine überflüssige Operation ist und füglich unterbleiben kann; aber es geht daraus hervor, dass ein minder sorgfältiges Auswässern des Salzes vor dem Aeschern keinen direct schädlichen Einfluss auf den Aescherprocess selbst hat. Uebrigens bildet dieser Versuch auch noch eine Bestätigung des vorhergehenden insofern, als sich auch hier die grösseren Kalkmengen als gänzlich belanglos für die Aescherzeit erwiesen haben. — Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass bei dem Schwitzprocesse der Haut die Fäulnissbakterien eine wichtige Rolle spielen, sei es nun, dass die Bakterien bez. ihre Stoffwechselproducte unmittelbar die Basis der Haarwurzeln und die Malpighi'sche Schicht der Oberhaut zerstören, oder sei es, dass sie beliebige an und in der Haut haftende, leicht zersetzbare Eiweissstoffe (Reste von Blut und Fleisch u. dgl.) zur Fäulniss bringen und dass erst das hierbei entwickelte Ammoniak die Haarwurzeln und die Malpighi'sche Schicht der Epidermis angreift. Auf einen ursächlichen Zusammenhang zwischen der Loslösung der Oberhaut nebst Haaren von der Lederhaut und der Gegenwart der Bakterien deutet schon die ausnahmslose Regelmässigkeit hin, mit welcher die Bakterien beim Schwitzprocess auftreten. Einer Untersuchung der Frage, ob die Bak-

terien beim Schwitzprocess die nothwendige Voraussetzung der Lockerung der Haare und der Epidermis von der Lederhaut sind, oder ob das Schwitzen auch ohne die Anwesenheit von Bakterien stattfinden kann und letztere nur eine secundäre, wenn auch allgemein verbreitete Begleiterscheinung bilden, stellte sich eine ganz ungemeine Schwierigkeit in den Weg. Diese Schwierigkeit besteht darin, die an der rohen Haut bereits vorhandenen Bakterien zu tödten, d. h. die Haut zu sterilisiren, sie dabei aber in einem Zustande zu lassen oder nach der Sterilisation wieder in einen Zustand zu bringen, der kein Hinderniss für den Eintritt der Fäulniss bildet, wenn nur die äusseren (physikalischen) Bedingungen (Feuchtigkeit und Wärme) dazu gegeben sind. Der mitgetheilte Versuch, bei welchem Hautstücke aus der Salzlösung direct mit dem Salz in die feuchte Kammer gebracht wurden und bei welchem die Lockerung von Haaren und Epidermis nicht eintrat, ist für die Frage nach einer etwaigen Bakterienwirkung beim normalen Schwitzprocess nicht entscheidend, denn der Versuch lässt es zunächst unentschieden, ob überhaupt keine lebensfähigen Bakterien mehr vorhanden waren, oder ob die etwa anwesenden durch das Kochsalz nur gehindert wurden, ihre Wirkung zu entfalten. Wenigstens muss die Möglichkeit zugegeben werden, dass etwa vorhandene Sporen durch die gesättigte Kochsalzlösung noch nicht getödtet worden waren. Geht man von der Annahme aus, dass durch die Einwirkung des Kochsalzes die Bakterien sämmtlich getödtet werden, so würde die Haut passend vorbereitet sein, um zu versuchen, ob der Schwitzprocess auch ohne Bakterien stattfinden kann, sobald es gelingt, das Kochsalz aus der Haut wieder auszuwaschen, ohne die Haut bei dieser Operation aufs Neue mit Bakterien zu inficiren. Aber selbst bei Anwendung von sterilisirtem, also bakterienfreiem Wasser ist die Gefahr einer neuen Infection wegen des nothwendigen wiederholten Oeffnens der Gefässe in hohem Grade vorhanden. Einen experimentellen Beweis, dass der Schwitzprocess eine Bakterienwirkung ist, hat Villon geliefert. Er bewirkte die Sterilisation durch trockene Hitze und fand, dass die so sterilisirte Haut bei Ausschluss seiner Bactérie pilline unverändert blieb, bei Zutritt derselben aber nach einigen Tagen enthaarungsfähig wurde. Wenn auch die Villon'schen Versuche nicht ganz einwandsfrei sind, so gilt doch die „Schwitze" ganz allgemein als ein durch Bakterien bewirkter Fermentationsprocess, wozu übrigens auch das regelmässige Vorkommen der Bakterien auf den geschwitzten Häuten und die Analogie mit anderen Fäulnissprocessen, für welche der Beweis thatsächlich geliefert ist, berechtigt. Etwas bequemer liegt die Sache beim Aescherprocess, weil hier ein sorgfältiges und besonderes Auswaschen des Kochsalzes, das zur Conservirung bez. Sterilisirung der Haut gedient hat, nicht unbedingt nothwendig ist. Die Aescherflüssigkeit selbst dient hier als Mittel zur Auslaugung des Salzes; sie wird zwar dadurch zu einer verdünnten Salzlösung, deren Salzgehalt aber so gering ist, dass derselbe kein Hinderniss für die Aescherwirkung des Kalkes bildet, wie durch den oben mitgetheilten Versuch bestätigt wird und wie es auch in der

70*

Praxis bekannt ist. Es wurde daher der Frage, ob das Enthaaren im Kalkäscher an die Gegenwart von Bakterien gebunden ist, oder eine reine Alkaliwirkung darstellt, oder ob beide Factoren vereinigt wirken, durch folgenden Versuch näher getreten: Als Aeschergefässe dienten weithalsige Glasbüchsen von reichlich 1 *l* Inhalt, welche mit einer Aescherflüssigkeit gefüllt wurden, die aus 1 *l* destillirtem Wasser und 10 g gebranntem Kalk bereitet worden war. Es kam nun zunächst darauf an, die Gefässe nebst Inhalt von etwa vorhandenen lebensfähigen Bakterien zu befreien. Dies wurde nach dem Princip der fractionirten Sterilisation ausgeführt. Der weite Hals der Glasbüchsen wurde an seiner Aussenseite bis zur Mündungshöhe mit einer dicken Schicht von Salicylwatte umwickelt und mit einem umgekehrten Petri'schen Schälchen verschlossen. Die Salicylwatte wurde so dick um den Hals der Glasbüchse gelegt, dass der nach unten gekehrte Rand des Petri'schen Schälchens ringsum dicht an die Watte anschloss, ohne jedoch fest auf der Mündung der Glasbüchse aufzuliegen. Auf diese Weise war das Innere der Glasbüchse zwar bakteriendicht, aber nicht luftdicht abgeschlossen. Eine grössere Anzahl so vorgerichteter und mit Weissäscher gefüllter Büchsen wurden nun in einen eisernen als Wasserbad dienenden Kasten gestellt, der mit einem übergreifenden Deckel verschlossen war. Der Wasserstand im Kasten war so bemessen, dass er einige Centimeter unter dem Hals der Glasbüchsen zurückblieb. Die Sterilisation der Aeschergefässe geschah nun durch Erhitzen des Wasserbades bis zum Sieden und $^1/_2$ Stunde lang fortgesetztes Kochen. Nach 24 Stunden und nach 48 Stunden wurde die Operation wiederholt, so dass im Ganzen ein dreimaliges Erhitzen stattfand. Mehrmals wurden Proben entnommen, um die Sicherheit der Sterilisation durch das Plattenculturverfahren zu prüfen. Zum Vergleich wurde eine Anzahl anderer Büchsen nur mit je 1 *l* destillirtem Wasser gefüllt, im Uebrigen aber genau so wie die mit Aescher gefüllten am Halse mit Salicylwatte umwickelt, mit Petri'schen Schälchen bedeckt und durch dreimaliges Erhitzen im Wasserbade sterilisirt. Es konnten nun zwei parallele Versuchsreihen angestellt werden über das Verhalten der Haut 1) in reinem sterilisirtem Wasser und 2) in sterilisirtem Kalkäscher, welcher auf 1 *l* Wasser 10 g gebrannten Kalk enthielt. Die zu den Versuchen dienenden Hautstücke kamen direct mit dem Salz in die sterilisirten Gefässe. Am 29. Juni Nachmittags wurden je 4 von den sterilisirtes Wasser und je 4 von den sterilisirten Aescher enthaltenden Büchsen mit je einem Stück Haut beschickt und die Büchsen sofort wieder geschlossen. Die Versuchsbüchsen wurden dann bei Zimmertemperatur in einem Raume aufbewahrt, der vor directer Besonnung geschützt war. Der Kürze wegen sollen im Folgenden die Versuchsgefässe nach ihrem Inhalt als „Wasserbüchsen" bez. als „Kalkbüchsen" bezeichnet werden. Am 4. Juli Vormittags 9 Uhr, also nach 5 Tagen, wurde je eine Wasserbüchse und eine Kalkbüchse geöffnet und daraus die Hautstücke unter denselben Vorsichtsmaassregeln herausgenommen, welche beim Einbringen beobachtet worden waren. Die Büchsen selbst wurden sofort wieder

geschlossen, um die bakteriologische Beschaffenheit der Flüssigkeiten untersuchen zu können. Das aus der Wasserbüchse genommene Hautstück zeigte sich weich und nicht geschwellt und war anscheinend vollständig gesund. Das Enthaaren liess sich nicht ausführen. Das Wasser hatte keinen Fäulnissgeruch. Dagegen war das aus der Kalkbüchse stammende Hautstück prall geschwollen und übrigens offenbar ganz gesund. Das Enthaaren geschah mit grösster Leichtigkeit und auch die Grundhaare liessen sich bequem entfernen. Die bakteriologische Prüfung der Restflüssigkeiten wurde sofort (4. Juli) begonnen und zwar in der Weise, dass zweimal je 1 cc der Flüssigkeit mit 10 cc sterilisirter Gelatine vermischt zur Beschickung von Petri'schen Schälchen verwendet wurden. Die beiden aus dem Wasser stammenden Proben mögen mit A und B, die beiden aus dem Kalkäscher genommenen mit D und E bezeichnet werden. Gleichzeitig wurden noch mit einer sterilisirten Pincette sowohl von dem in Wasser als dem im Kalkäscher gelegenen Hautstücke einige Haare abgekratzt und in je 10 cc geschmolzener Gelatine vertheilt. Hiervon wurden gleichfalls Petri'sche Schälchen gegossen, welche bez. mit C (Wasser) und mit F (Kalkäscher) bezeichnet werden sollen. Die Revision am 9. Juli ergab in den Schälchen A, B und C überall ziemlich viel Bakteriencolonien, darunter einige grosse verflüssigende und mehrere kleinere festwachsende von porzellanartigem Aussehen. Diese Bakterien mussten offenbar, da die Gefässe mit den Flüssigkeiten sterilisirt worden waren, von den Hautstücken stammen, und zwar waren es solche, welche von der concentrirten Kochsalzlösung, in der die Haut zuvor gelegen hatte, nicht getödtet worden waren und sich nach dem Einbringen in das Wasser vermehrt hatten. Die mit Aescherflüssigkeit geimpften Petri'schen Schälchen D, E und F zeigten folgenden Befund: Im Schälchen D war eine Schimmelcolonie erschienen, aber keine Bakterien; die Schälchen E und F enthielten aber einige, freilich sehr wenige, festwachsende Colonien. Die geringe Zahl derselben lässt vermuthen, dass sie nicht aus der Kalkflüssigkeit stammen, sondern während der Versuchsoperation aus der Luft auf die Gelatine gelangt sind. — Vergleicht man den Befund zwischen Wasser und Aescherflüssigkeit, so ist bemerkenswerth, dass vom Kochsalz nicht alle ursprünglich auf der Haut sitzenden Bakterien getödtet worden waren; daher in den Schälchen A, B und C viele Bakterien. Diese vom Kochsalz verschont gebliebenen Bakterien sind aber nachträglich durch das Kalkwasser getödtet worden. Es wird hiernach wahrscheinlich, dass der Haarlockerungsprocess im Aescher ohne die active Mitwirkung von Bakterien erfolgt oder wenigstens erfolgen kann. Diese Vermuthung wird gestützt durch folgende weitere Versuche und Beobachtungen: Am 11. Juli Nachmittags 3 Uhr wurde wieder je eine Wasserbüchse und eine Kalkbüchse geöffnet und zunächst die darin enthaltenen Hautstücke geprüft: Die Haut aus der Wasserbüchse erwies sich weich und nicht geschwellt, wie im vorhergehenden Falle. Die Haare sassen noch ganz fest in der Haut und liessen sich nicht entfernen. Die Flüssigkeit zeigte einen ganz schwachen, fast zweifelhaften Geruch. Die Haut aus

der Kalkbüchse dagegen war stark und prall geschwollen, ohne jede Spur von Fäulniss, und das Enthaaren wurde mit grösster Leichtigkeit vorgenommen. — Die Restflüssigkeiten wurden dann beide sofort wieder bakteriologisch untersucht und zwar in der Weise, dass je 10 cc Gelatine mit verschiedenen Mengen der Flüssigkeiten vermischt wurden und dann zur Beschickung von Petri'schen Schälchen dienten. Bezeichnen wir die Einzelversuche fortlaufend mit Buchstaben, so enthielten die Petri'schen Schälchen ausser den 10 cc Gelatine: G 1 cc Flüssigkeit aus der Wasserbüchse, H 0,1 cc desgl., J 0,01 cc desgl., K 1 cc Flüssigkeit aus der Kalkbüchse, L 0,1 cc desgl. und M 0,01 cc desgl. Die Abmessung der geringen Mengen von 0,1 und 0,01 cc geschah nicht direct mit der Pipette, sondern nach vorheriger entsprechender Verdünnung mit sterilisirtem Wasser. Bei den Petri'schen Schälchen G, H und J zeigten sich nun schon nach 2 Tagen (am 13. Juli) so viel Bakteriencolonien, dass eine Zählung derselben gar nicht ausgeführt werden konnte, und noch einige Tage später war alles völlig zerflossen. In den Schälchen K, L und M, welche mit Flüssigkeit aus der Kalkbüchse versetzt worden waren, war am 13. Juli überhaupt noch nichts zu sehen. Am 16. Juli schienen einige wenige Colonien aufzutauchen, aber erst am 20. Juli konnte mit Sicherheit folgender Befund constatirt werden. Bei K: 6 Schimmelcolonien und 1 festwachsende Bakteriencolonie, bei L: 3 Schimmelcolonien, 1 grössere, rosafarbige und einige sehr kleine, weisse, nicht verflüssigende Bakteriencolonien, bei M: 6 Schimmelcolonien und gar keine Bakterien. — Der Befund in den Schälchen G, H und J zeigt nun offenbar, dass in der Wasserbüchse während der Zeit bis zum 11. Juli eine starke Vermehrung derjenigen Bakterien stattgefunden hatte, die, vom Kochsalz nicht getödtet, mit der Haut noch hineingekommen waren. Für die Schälchen K, L und M aber drängt sich die Vermuthung auf, dass die wenigen Keime von Schimmel und Bakterien erst bei den Operationen der Verdünnung, des Giessens u. s. w. aus der Luft hinzugerathen sind, eine Vermuthung, welche durch eine gleich nachher noch zu erwähnende Beobachtung fast zur Gewissheit erhoben wird. Am 27. Juli wurden die beiden noch übrigen Kalkbüchsen geöffnet. Die Hautstücke, welche darin gelegen hatten, waren geschwellt, liessen sich sehr bequem enthaaren und zeigten sich im Uebrigen vollkommen frisch und gesund, obgleich sie nunmehr 4 Wochen in der Aescherflüssigkeit verweilt hatten. Am 3. August, also nach beiläufig 5 Wochen, wurden auch die dritte und vierte Wasserbüchse geöffnet. Das Wasser reagirte jetzt alkalisch und besass einen ziemlich starken Fäulnissgeruch. Die Hautstücke waren weich, verdorben und verfallen, wie in einem faulen Aescher, und liessen sich nunmehr ohne jede Schwierigkeit enthaaren. Flüssigkeit und Haut waren aber jetzt beide, wie sich sogleich zeigen wird, stark bakterienhaltig. — Daraus folgt, dass die Lockerung der Haare und die Loslösung der Epidermis von der Lederhaut erfolgt: im Kalkäscher in kurzer Zeit und ohne Mitwirkung von Bakterien, in reinem Wasser dagegen erst nach langer Zeit, nachdem sich die Fäulniss-

bakterien vermehrt und nachdem durch die Bildung von Ammoniak die Flüssigkeit alkalisch geworden ist. Da die Haarlockerung demnach sowohl bei Abwesenheit als auch bei Gegenwart von Bakterien erfolgen kann, so muss man den Schluss ziehen, dass dieselben als unmittelbare und directe Ursache im Kalkäscher wenigstens überhaupt nicht in Betracht kommen, sondern dass der Uebergang der Haut in den enthaarungsfähigen Zustand lediglich eine Folge der alkalischen Reaction des Aeschers ist. Es steht damit im Einklang, dass das Enthaaren auch vorgenommen werden kann in Lösungen, welche so stark alkalisch sind, dass von einer Lebensfähigkeit oder Lebensthätigkeit der Bakterien darin nicht mehr die Rede sein kann, wie z. B. in Lösungen von Soda, Potasche oder Kali- oder Natronlauge u. s. w. Das sogen. Anschärfen eines Aeschers in der Praxis, welches durch Zusatz einer der genannten Substanzen geschieht und die Haarlockerung beschleunigen soll, wirkt zunächst auch in der Weise, dass die Alkalität verstärkt wird. Ob sich aber die erst spät eingetretene Enthaarungsfähigkeit der Hautstücke in den am 3. August geöffneten Wasserbüchsen als eine Wirkung des alkalisch gewordenen Wassers erklären lässt, oder als eine unmittelbare Wirkung specifischer Bakterien, welche die Malpighi'sche Schicht zerstören, muss mit Rücksicht auf Versuche von Schmitz-Dumont (S. 1100) noch unentschieden bleiben. — Um den Werth oder Unwerth der Bakterien beim Aescherprocess noch weiter zu prüfen, wurde nun der Inhalt der einen am 3. August geöffneten Wasserbüchsen, der nach dem obigen Befunde offenbar reich an Fäulnissbakterien war, dazu benutzt, zu prüfen, ob diese Bakterien in der That von Kalkwasser getödtet werden. Zu diesem Zwecke wurden zwei Versuchsreihen angestellt: 1 cc Flüssigkeit aus der Wasserbüchse wurde, nachdem diese zuvor stark geschüttelt worden war, mit 100 cc sterilisirtem Wasser verdünnt; von dieser Verdünnung wurde 1 cc wieder mit 100 cc sterilisirtem Wasser verdünnt und von dieser zweiten in derselben Weise noch eine dritte Verdünnung hergestellt, so dass die Verdünnungsgrade 0,01, 0,0001 und 0,000001 waren. Zugleich wurde noch 1 cc Flüssigkeit aus derselben Wasserbüchse benutzt, um wieder drei Verdünnungen von demselben Grade herzustellen; als Verdünnungsmittel in dieser zweiten Versuchsreihe wurde aber nicht reines Wasser, sondern sterilisirtes Kalkwasser benutzt. Diese sechs Flüssigkeiten wurden nun in Kölbchen, die mit Baumwollpfropfen versehen waren, vom 3. bis 6. August unter häufigem Umschütteln stehen gelassen und dann zur Anlegung von Culturen in Petri'schen Schälchen benutzt, nachdem von jeder der sechs Flüssigkeiten nunmehr nochmals eine Verdünnung von 1 : 100 mit sterilisirtem Wasser hergestellt worden war. Von diesen letzteren Verdünnungen erhielt nun jedes Petri'sche Schälchen 1 cc auf 10 cc Gelatine. Der Kürze wegen mögen die sechs Schälchen wieder mit Buchstaben bezeichnet werden, und zwar die ersten drei, bei denen die Originalflüssigkeit mit Wasser verdünnt war, der Reihe nach mit N, O, P, so dass P die stärkste Verdünnung bezeichnet, die anderen drei, bei denen die Verdünnung der

Originalflüssigkeit mit Kalkwasser geschah, mit Q, R, S, so dass wieder S die stärkste Verdünnung bezeichnet. Nach 3 Tagen wurden in den Schälchen N und O zwar Bakterien bemerkt, welche indessen in der Entwickelung noch sehr weit zurück waren. Nach 5 Tagen (am 11. August) wurde eine Zählung der Colonien vorgenommen und dabei folgender Thatbestand constatirt: Das Schälchen N enthielt so viele Colonien, dass eine Zählung unmöglich war; übrigens war die Gelatine durch einige Bakterien zum grössten Theil verflüssigt. Im Schälchen O wurden 4176 Colonien gezählt. Im Schälchen P war an diesem Tage noch nichts zu bemerken, jedoch 4 Tage später erschienen noch nachträglich 18 Colonien. Das Schälchen Q enthielt eine einzige Bakteriencolonie, R enthielt eine Schimmelcolonie und S war vollständig steril. — Daraus folgt: 1) dass die Bakterien, welche von der ursprünglichen Conservirungsflüssigkeit (der Kochsalzlösung) nicht getödtet worden waren und aus dieser mit der Haut in den Kalkäscher kamen, durch den Kalk getödtet worden sind; 2) dass die wenigen Bakterien, welche in den oben mit D, E, F und K, L, M bezeichneten Versuchen erschienen waren, aus der Luft stammten und erst während der Operationen des Giessens u. s. w. hinzugekommen sind; 3) dass demnach die Lockerung der Haare und der Epidermis im Aescher nicht durch Bakterien, sondern lediglich durch den Kalk bewirkt wird. — Es wurden ferner Hautstücke aus der conservirenden Kochsalzlösung in 99proc. Alkohol gebracht, damit derselbe noch weiter vernichtend auf diejenigen Bakterien einwirken sollte, welche etwa vom Kochsalz unversehrt geblieben waren. Die Versuche wurden am 16. Juli Nachmittags damit begonnen, dass dreimal je zwei Hautstücke aus der Kochsalzlösung genommen, zusammen in eine Glasbüchse von 1 k Inhalt gebracht und mit 99proc. Alkohol übergossen wurden. Der Alkohol wurde an den folgenden 3 Tagen jedesmal wieder durch frischen ersetzt, so dass die Hautstücke bis zur weiteren Behandlung im Ganzen 4 Tage in Alkohol gelegen hatten. Am 20. Juli wurden von den sechs Hautstücken je drei in sterilisirtes Wasser und je drei in Kalkäscher, und zwar unter genau denselben Vorsichtsmaassregeln, wie oben ausführlich beschrieben worden ist, gebracht und ebenso wie bei der vorigen Versuchsreihe weiter behandelt. Der Kürze wegen sollen die sechs Gefässe ihrem Inhalt entsprechend wieder als „Kalkbüchsen" bez. als „Wasserbüchsen" bezeichnet werden. Am 24. Juli wurde je eine Kalkbüchse und Wasserbüchse geöffnet, wobei sich folgender Befund ergab: Die Haut aus der Wasserbüchse zeigte sich schlaff und nicht geschwellt, übrigens aber frisch und geruchlos und mit festsitzenden Haaren. Im Gegensatze dazu war das Hautstück aus der Kalkbüchse deutlich geschwellt und liess sich bequem und vollständig enthaaren. Die Restflüssigkeiten beider Gefässe wurden wieder bakteriologisch untersucht durch Vermischung verschiedener Mengen der Originalflüssigkeiten mit je 10 cc Nährgelatine und Cultur in Petri'schen Schälchen. Bezeichnet man die Schälchen, welche zu den Einzelversuchen dienten, fortlaufend mit Buchstaben, so enthielten dieselben

I	1	cc	Flüssigkeit	aus	der	Wasserbüchse,
II	0,1	„	„	„	„	„
III	0,01	„	„	„	„	„
IV	1	„	„	„	„	Kalkbüchse,
V	0,1	„	„	„	„	„
VI	0,01	„	„	„	„	„

Die Abmessung der geringen Mengen von 0,1 und 0,01 cc geschah wieder nach vorheriger Verdünnung mit sterilisirtem Wasser. Ausserdem wurden noch der Haut aus der Kalkbüchse, bevor sie enthaart wurde, einzelne Haare mit einer frisch ausgeglühten Zange entnommen, in ein bereit gehaltenes Petri'sches Schälchen mit flüssiger Gelatine gebracht und mit einem ausgeglühten Platindraht darin verrührt. Dieser Versuch wurde zweimal angesetzt; die beiden Schälchen mögen mit VII und VIII bezeichnet werden. Die Herrichtung dieser sämmtlichen Versuche geschah am 24. Juli. Bereits nach 2 Tagen (26. Juli) waren in den Schälchen I, II und III viele Colonien erschienen; wegen ihrer Kleinheit wurde aber von einer Zählung noch Abstand genommen. Am folgenden Tage (27. Juli) war ihre Menge bei I und II bereits so gross, dass eine Zählung nicht mehr ausgeführt werden konnte; III ergab 382 Bakteriencolonien, worunter viele grosse verflüssigende. Die Revision der Schälchen IV, V, VI und VII ergab am 26. und 27. Juli einen durchaus negativen Befund. Am 4. Tage (28. Juli) zeigte sich

bei IV nichts,
„ V „
„ VI 2 Colonien,
„ VII 1 Schimmelcolonie,
„ VIII nichts.

Am 6. Tage (30. Juli) wurde beobachtet:

bei IV 2 Bakteriencolonien,
„ V nichts,
„ VI 1 Bakteriencolonie und 1 Schimmelcolonie,
„ VII 1 Schimmelcolonie,
„ VIII 1 „

Inzwischen und zwar am 26. Juli waren wieder je eine Wasserbüchse und eine Kalkbüchse geöffnet worden, wobei sich Folgendes ergab: Die Haut, welche in Wasser gelegen hatte, war nicht anders beschaffen als die 2 Tage früher dem Wasser entnommene, und die Haare sassen noch ganz fest. Die Haut aus der Kalkbüchse aber war gut geschwellt und liess sich vorzüglich enthaaren. Die einzelnen Petri'schen Schälchen enthielten:

IX	1	cc	Flüssigkeit	aus	der	Wasserbüchse,
X	0,1	„	„	„	„	„
XI	0,01	„	„	„	„	„
XII	1	„	„	„	„	Kalkbüchse,
XIII	0,1	„	„	„	„	„
XIV	0,01	„	„	„	„	„

XV und XVI je einige in der Gelatine vertheilte einzelne Haare von dem der Kalkbüchse entnommenen Hautstück.

Der bakteriologische Befund war folgender: Schon nach 2 Tagen waren bei IX, X und XI so massenhafte Colonien erschienen, dass eine Zählung unmöglich war, und am 4. Tage (30. Juli) war alles völlig zerflossen. Bei den mit Aescherflüssigkeit angestellten Versuchen war bis zum 3. Tage noch keine Colonie erschienen. Am 4. Tage zeigte sich bei XII eine Schimmelcolonie, bei XIII, XIV und XV nichts. Am 6. Tage wurde beobachtet:

bei XII 1 Schimmelcolonie und 1 Bakteriencolonie,
„ XIII nichts,
„ XIV „
„ XV 1 Schimmelcolonie und 1 Bakteriencolonie,
„ XVI 2 Schimmelcolonien „ 1 „

Beide Versuchsreihen haben unzweifelhaft zwei für die Gerberei wichtige Thatsachen ergeben, nämlich, dass bei einer in Wasser untergetauchten Haut die Lockerung der Haare und Epidermis nicht sogleich stattfindet, auch wenn zahlreiche Bakterien vorhanden sind, sei es nun wegen Mangel an alkalischer Reaction oder sei es wegen unterdrückter Entwickelung specifischer die Malpighi'sche Schicht zerstörender Bakterienarten; dass dagegen die Haare und die Epidermis sich schnell und gleichmässig von der Lederhaut trennen lassen durch Behandlung der Haut mit Kalkwasser, selbst wenn gar keine Bakterien vorhanden sind. Hieraus rechtfertigt sich aber weiter der Schluss, dass die Vorbereitung der Haut zum Enthaaren durch den Aescherprocess von Bakterien überhaupt unabhängig und nur eine Wirkung der alkalischen Reaction des Kalkes ist.

Gerbereigebrauchswasser. A. Bartel (Dingl. 299, 136) führt aus, dass wohl den einzelnen Bestandtheilen der Wässer, wie auch den physikalischen Eigenschaften derselben ein wichtiger Einfluss bei den einzelnen Operationen des Gerbereiprocesses eingeräumt werden muss, dass jedoch, abgesehen von den schon eingangs erwähnten Mineralwässern und Meerwasser, jedes Wasser für den Gerbereibetrieb zu gebrauchen ist. Eine nicht ausser Acht zu lassende Nothwendigkeit aber ist in den meisten Fällen, dass der betreffende Gerber die Eigenschaften seines Gebrauchswassers genau kennt, sie zu beurtheilen und sich darnach zu richten versteht.

Combinationsgerbungen bespricht sehr ausführlich W. Eitner (Gerber 1896, 25 u. 162). Hier möge nur eine Angabe über Treibriemenleder folgen. Die mittels Schwefelnatrium enthaarte Haut wurde rein gemacht und die erhaltene Blösse in eine Farbe gebracht, in welcher auf 1 k Blösse 50 g Alaun und 50 g Japonica verwendet wurden. Zuerst wird die Japonica aufgelöst, dann der Alaun und von dieser Lösung wird der Farbe durch 5 Tage hindurch je ein Theil zugesetzt, so dass binnen 5 Tagen der Vorrath davon verbraucht ist. Die Häute bleiben noch weitere 5 Tage in der Farbe, während welcher Zeit nicht zugebessert, sondern die Häute nur aufgeschlagen werden. In dieser combinirten Farbe gehen die Häute durch die Einwirkung des

sauren Alauns schön auf und werden auch durch die Japonica egal mit gelber Farbe durchgefärbt. In diesem Zustande ist das Leder bereits für manche Zwecke fertig gegerbt, nämlich für Binde- und Schlagriemen und kommt jenem gleich, welches unter dem Namen „Orangeleder", nach seiner Farbe so benannt, im Handel erscheint. Treibriemenleder muss mit leichten Gerbstoffen versetzt werden; hierfür eignen sich Fichtenrinde, besonders gut Birkenrinde, Eichenrinde, denen an 20 bis 25 Proc. Quebracholohe zugesetzt werden kann. Abgetränkt wird mit Japonicalösung von höchstens 20° Brühenmesser. Nach 6 Wochen wird gezogen und können schwere Häute noch einen solchen Satz bekommen, wonach das Leder egal im Schnitt erscheint, und zwar im hellen bräunlich gelben Ton. Solches Leder bearbeitet sich wie anderes lohgahres Leder, es wird darnach ausgewaschen, gestossen, auf der Tafel gemischt, schliesslich auch gewalzt. Fertig ist solches Leder sehr fest, aber nicht spröde, sondern zähe, genügend biegsam, von angenehmer Farbe; seine Dicke ist geringer als wie solche nach satter vegetabilischer Gerbung ausfallen würde, ebenso auch das Gewichtsergebniss, welches auf etwa 42 Proc. vom Grüngewicht fällt.

Aeltere Methode für Schmachengerberei wird besprochen (Gerber 1896, 87).

Quebrachogerbstoff in Beziehung auf die österreichische Lederindustrie. W. Eitner (Gerber 1896, 75) gibt geschichtliche Notizen und bespricht dann das Gerbmittel selbst. Natürliche Extracte vom Chacoholz aus der gleichen Partie von verschiedenen Stämmen 1896 entnommen, ergaben:

	Licht, entnommen von einem alten Stamm von 680 mm Durchmesser, Holz licht	Licht, entnommen von einem mittleren Stamm von 510 mm Durchmesser, Holz licht	Dunkel, entnommen von einem jungen Stamm von 280 mm Durchmesser, Holz licht	Ganz dunkel, entnommen von einem älteren Stamm von 675 mm Durchmesser, Holz licht
Gerbende Substanz .	60,08	54,71	48,03	13,37
Nichtgerbstoffe . .	1,63	0,69	1,34	0,09
Wasser	14,54	17,80	19,12	18,70
Asche	1,30	0,11	0,11	0,68
Farbstoff unlöslich .	22,45	26,69	31,40	67,16

Daraus geht hervor, dass die Abkunft des Holzes und dessen Alter unabhängig ist von der Zusammensetzung des von ihm ausgeschwitzten Extractes und aber auch, dass der Quebrachogerbstoff sehr empfindlich ist gegen äussere Einwirkung und dass sich durch diese aus dem Gerbstoff die Farbstoffe bilden, denn es wächst mit dem Sinken des Gerbstoffgehaltes der Gehalt an unlöslichem Farbstoff. Dass der unlösliche Farbstoff bereits aus dem Holz mit dem Saft austritt, ist schwer anzunehmen,

weil nur lösliche Substanzen aus den Zellen des Holzes diffundiren können, es kann sich demnach der unlösliche Körper nur ausserhalb des Holzes durch eine Einwirkung von aussen bilden. Wie bei allen gerbstoffführenden Hölzern unterscheidet sich auch beim Quebrachoholz das Splintholz in seinem Gehalt an Gerbstoff sehr bedeutend von dem des Kernholzes. Letzteres ist nämlich hier wie dort viel gerbstoffreicher. An Schnitten eines Stammes von ungefähr 200 k Gewicht aus der Provinz St. Fé wurden die diesbezüglichen Bestimmungen ausgeführt. Der untere Abschnitt des Stammes hatte 330 mm Durchmesser, wovon 270 mm auf Kernholz und 60 mm auf Splintholz entfielen. Ein Ausschnitt aus diesem ergab:

Theile des Holzes	Splint	Mittelholz	Kern
Gewicht . . . . g	166	328	162
Gesammtextract . . . . Proc.	7,12	24,23	24,20
Gerbstoff . . . . „	3,43	21,63	22,73
Nichtgerbstoff . . . . . . „	3,69	2,60	1,47

Durchschnittlicher Gerbstoffgehalt des Gesammtholzes . . . . 17,29 Proc.
„ „ des Mittel- und Kernholzes . 22,20 „

Der obere Abschnitt desselben Stammes hatte 245 mm im Durchmesser, wovon 165 mm auf das Kernholz und 80 mm auf Splintholz entfielen. Ein Ausschnitt davon ergab:

Theile des Holzes	Splint	Mittelholz	Kern
Gewicht . . . . g	182	183	87
Gesammtextract . . . . Proc.	8,05	25,05	23,45
Gerbstoff . . . . „	3,63	23,43	22,53
Nichtgerbstoff . . . . . . „	4,42	1,62	0,92

Durchschnittlicher Gerbstoffgehalt des Gesammtholzes . . . . 15,29 Proc.
„ „ des Mittel- und Kernholzes . 23,15 „

Für den Gerber sind in dem Quebrachoholz wichtig der helle und auch der gefärbte Gerbstoff und hängt also für ihn der Werth dieses Materials zunächst von dessen Gehalt an diesen beiden Stoffen, dann aber insbesondere von dem Gehalt an hellem Gerbstoff ab, welch letzterem die beste Wirkung des Quebrachomaterials zukommt. Bei der analytischen Bestimmung der gerbenden Substanzen bez. des Gerbstoffgehaltes von Quebrachoholz werden gewöhnlich der helle und gefärbte Gerbstoff, nebstdem auch ein grösserer oder geringerer Theil des Farbstoffes je nach dem Verfahren, welches der Analytiker hierbei einschlägt, zusammen bestimmt und das hierdurch gefundene Resultat als Gerbstoffgehalt des betreffenden Holzes angegeben. Durch eine derartige Gehaltsbestimmung wird aber nur festgestellt, dass das untersuchte Holz mehr oder weniger Stoffe aus der Gruppe der Gerb- und Farbstoffe enthält, dagegen bleibt es unbestimmt, wie viel von den in der Gerbung zur

Ausnutzung gelangenden Gerbstoffen und weiter wie viel von dem hochwerthigen hellen und wie viel von dem minderwerthigen gefärbten Gerbstoff enthalten ist. Im Allgemeinen kann für die Werthschätzung bei Quebrachoholz angenommen werden, dass ein hoher Extractgehalt aus hellem Holz einem grösseren Werth des Materials als Gerbstoff entspricht, als etwa der gleiche Extractgehalt aus dunklem Holz, da ersterer mehr für die Gerbung wirksame Bestandtheile enthält. — Als Beispiel der angegebenen Vorschriften über die Verwendung des Quebrachoholzes möge hier nur die Herstellung von Fichtensohlleder angeführt werden. In Böhmen werden für Fichtensohlleder grüne Zahmhäute und auch etwas Wildhäute zur Einarbeitung gebracht. Es wird fast alles Leder geäschert; obwohl für diese Ledersorte die Enthaarung mittels Schwefelnatrium, welche sich anderwärts für Sohllederzwecke sehr ausgebreiteter Verwendung erfreut, entschieden den Vorzug verdient, ist man in den böhmischen Gerbereien nicht über einige Versuche damit hinausgekommen. Da nun aber diese Enthaarungsmethode auch für das zu besprechende Verfahren besser ist, als die Aescherung, so ist dasselbe aufs Neue zu empfehlen. Die aufgeweichten Wildhäute oder ausgewässerten grünen Häute werden nach der Weiche aufgeschlagen, am besten über einen Bock und abrinnen gelassen. Angezeigt ist es, wenn man die Häute jetzt auf der Aasseite von anhängendem Fleisch und Fett, welches bei böhmischen Häuten häufig vorkommt, befreit; nothwendig ist es, dass man die Haarseite vom Mist reinigt, da sonst an den mistigen Stellen das Enthaarungsmittel nicht eingreift. Die gereinigten und abgetropften Häute werden auf dem Erdboden ausgebreitet, übereinander gelegt, Haarseite nach oben, da diese mit dem Enthaarungsmittel bestrichen wird. Nun wird der angemachte Enthaarungsbrei mittels Schwödepinsels aufgetragen und in die Haare, besonders an Kopf und Rücken, gut eingerieben, dann die Häute zusammengeschlagen in ein Kissen gefaltet. Die nach und nach angestrichenen Häute legt man auf einen Haufen zusammen, welchen man mit nassen Lappen bedeckt, damit die Häute nicht abtrocknen, was hier leicht geschehen kann. Der Enthaarungsbrei wird wie folgt bereitet: Für jedes Kilo Grünhaut oder aufgeweichte Wildhaut werden 4 g Schwefelnatrium gerechnet, also für 100 k Häute 400 g, welche in 4 *l* warmem Wasser gelöst werden. Weiter werden für 100 k Häute 4 k Kalk mittels 16 *l* Wasser zuerst abgelöscht, dann mit dem von 16 *l* bleibenden Rest verdünnt. In diese Kalkmilch wird das gelöste Schwefelnatrium gegossen und mit dem Kalk verrührt. Die mit diesem Schwödebrei bestrichenen Häute können in 20 bis 24 Stunden gehaart werden. Um bei dem Haaren die Hände der Arbeiter zu schonen, spült man die zu enthaarenden Häute in lauwarmem Wasser, wodurch der grösste Theil des ätzenden Schwödebreies entfernt wird. Nach dem Haarabmachen kommen die Häute in reines Wasser, in welchem sie etwas aufgehen und dann zum Scheeren geeignet sind. Die Haare gehen bei dieser Art Entfernung verloren und können nur als Dünger benutzt werden. Das Leimleder, welches hier abfällt, ist selbstverständ-

lich nicht geäschert und kann, wenn es der Abnehmer verlangt, in einem Kalkäscher nachgeäschert werden. Die geschorenen Häute werden 24 Stunden gewässert, dann gestrichen und kommen von da in das Anticalciumbad. Dasselbe wird angestellt, indem man für jeden Hektoliter Badeflüssigkeit $^1/_4$ k Anticalcium zugiesst und die Lösung abmischt. In diesem Bad bleiben die Häute 24 Stunden, in welcher Zeit sie vom Kalk gereinigt und sterilisirt sind und nebstdem etwas aufgehen. Dieses Anticalciumbad kann man 4- bis 5mal nach einander benutzen, ehe man es wieder frisch anstellt, man bessert nur vor jedesmaligem Einbringen von frischen Hautpartien 1,5 k Anticalcium auf 10 hl Flüssigkeit zu. Aus dem Anticalciumbad kommen die Häute sofort in den Farbengang zum Schwellen und Anfärben. Dieses erfolgt in einem Farbengang, welchen die Häute rasch durchlaufen und bei welchem der Fehler vermieden wird, dass die Häute länger als nöthig in derselben Farbe bleiben. Da es sich in diesem Gang hauptsächlich um das Schwellen durch Säure handelt und da die Aufnahme der Säure von Seite der Haut rasch erfolgt, so genügen dieserhalb schon 24 Stunden für die Farbe, da darüber hinaus eine weitere Hebung der Haut nicht mehr stattfindet. Wenn man mit Farbgeschirren reich versehen ist, so fährt man am besten, wenn man die Anzahl der Farben höher hält und die Häute jeden Tag um eine Farbe weiter bringt, andernfalls lässt man die Häute längstens 2 Tage in einer Farbe. Im Ganzen genügt hier ein 14tägiger Farbengang, bei welchem die Häute entweder 7 Farben bei zweitägigem Verweilen in jeder Farbe oder 14 Farben bei täglichem Umziehen durchwandern. Die letzte Farbe, welche die Häute erhalten, wird immer frisch mit Sauerbrühe angestellt, während jene Farbe, in welcher Häute eingetrieben waren, weggegossen wird. Es wird manchen Gerber sehr befremden, eine Farbe wegzugiessen, nachdem er bisher gewohnt war, den im Gange befindlichen Farben einen besonderen Werth beizulegen, oft auch dann, wenn der reale Werth einer solchen Farbe ein negativer war, d. h. wenn sie, wie das oft geschieht, statt normal zu wirken, das Gegentheil von dem verursacht, was durch sie bezweckt wird. Nachdem, wie oben angegeben ist, stets die letzte Farbe frisch gestellt wird und demnach jede Farbe nur 14 Tage in Wirkung zu bleiben hat, so ist die Sorge für das Completerhalten des Farbenganges eine geringe; was weiter den Werth einer solchen ausgebrauchten Farbe, welcher hier nur durch deren Gehalt an Gerbstoff repräsentirt wird, betrifft, so ist dieser in Vergleich mit dem Vortheil, welchen das regelmässige Erneuern der Brühen des Farbenganges binnen kurzer Zeit bietet, viel zu gering und auch gering in Vergleich zu jenen Mengen Gerbstoff, welche durch ungenügende Ausnutzung des Gerbmaterials in diesem zurückbleiben und weggeworfen werden. Man kann übrigens die Brühe der ersten Farbe, wenn man die Häute im Anticalciumbad entkälkt und sterilisirt, aber auch nur in diesem Falle, zum Abwässern des Versetzzeuges, also für die Gewinnung frischer Sauerbrühe benutzen, und zwar in der kühleren Jahreszeit, in den heissen Monaten jedoch ist es besser, sie verloren zu geben. Während des Farbenganges gibt man,

wenn man täglich umzieht, 0,5 k feine Fichtenlohe für jede Haut in jede Farbe; bleiben die Häute 2 Tage in einer Farbe, so setzt man ebenfalls jeden folgenden Tag 0,5 k Lohe für jede Haut zu, im letzteren Falle erhält demnach eine Farbe 1 k Lohe, welches aber 2mal zugesetzt wird, nämlich beim Aufschlagen, welches auch bei 2tägigen Farben jeden Tag vorgenommen wird. Die Abgänge an Brühe, welche sich durch das Aufschlagen und Umziehen der Häute in den einzelnen Farben ergeben, ersetzt man durch frische Sauerbrühe. Die geringe Menge von Lohe, welche zugegeben wird, hat hauptsächlich den Zweck, um den Grund zu der gewünschten röthlich gelben Fichtenfarbe zu legen. Wenn man auf eine starke Schwellung der Häute in den Farben reflectirt, so erreicht man das, wenn man den oberen Farben Anticalcium zusetzt und damit auch diese sterilisirt; in kühler Jahreszeit genügen 1,5 k davon für 10 hl Farbbrühe, in der wärmeren hingegen nimmt man 2 k. Es ist zu bemerken, dass vom Anticalcium jeder Farbe während ihres Ganges nur 1mal zugesetzt wird; wenn der Farbengang bereits im vollen Betriebe ist, so ist es die vorletzte Farbe, also entweder die sechste oder die dreizehnte Farbe, welche das Anticalcium erhält. Nach dem Farbengang erhalten schwerere Häute noch eine Versenke, leichtere hingegen kommen sogleich zum Versetzen. Für schwere Häute ist die Versenke deshalb nothwendig, weil sie gegenüber den leichteren Häuten in dem Farbengang zwar nicht in der Schwellung, so doch in der Angerbung zurückbleiben und dieser Mangel nun vor dem Versetzen behoben werden soll. Diese Versenke wird mit Sauerbrühe angestellt und wird darin jede Haut mit einem Gemisch von 5 k feiner Fichtenlohe und 3 k Quebracholohe bestreut. In dieser Versenke bleiben die Häute 14 Tage und kommen dann ebenfalls in den Satz. Die Grubengerbung wird nun durch Mitverwendung von Quebrachoholz hierbei, welche sonst bei schweren Häuten in 6 bis 7 Sätzen geschieht, jetzt in höchstens 4 Sätzen ausgeführt, mittlere Häute, welche bisher 5 Sätze brauchten, erhalten nur 3 Sätze und leichtere Häute, die bis 4 Sätze brauchten, werden in zweien ausgegerbt. Bei den neuen Sätzen bleibt die Menge des Streumaterials dasselbe wie bisher, nur wird es zur Hälfte aus Fichtenlohe und zur anderen Hälfte aus Quebracholohe zusammengesetzt, wobei beide Materialien gut abgemischt werden. Der erste Satz wird mit Sauerbrühe abgetränkt, und zwar Sauerbrühe vom ersten Abzug, für die später folgenden Sätze wird der zweite Abzug von der Sauerlohe verwendet und demselben u. U. etwas Eichenholzextract zugesetzt. In kleineren Gerbereien, wo man in einer Grube Häute, welche sich in verschiedenen Stadien der Gerbung befinden, unterbringt, kann man die Häute, welche das erstemal versetzt werden, von den anderen, welche schon mehr angegerbt sind und die mit Eichenholzextract verstärkte Brühe erhalten sollen, dadurch trennen, dass man einen Holzdeckel von dem Durchmesser der Grube zwischen beide Sorten von Häuten legt. Die Dauer der Sätze bleibt dieselbe wie bisher, nämlich 6 Wochen für die vorderen und 8 Wochen für die letzteren Sätze; bei schweren Häuten für die drei

hinteren Sätze. Der gebrauchte Versetzzeug wird wie sonst üblich für die Herstellung der Sauerbrühe, die für die Schwellfarben, für die Versenke und für den Satz nothwendig ist, verwendet. Für die Herstellung der Brühen wird alles Material, welches sich ergibt, also die wenige aus den Farben ausgefischte Lohe, der Versenk- und Versetzzeug, alles zusammen in die Auslauggeschirre gebracht und dort zuerst mit kaltem Wasser übergossen. Es wird hier kaltes Wasser verwendet, weil es sich vorerst darum handelt, zunächst die Säure aus dem Versetzzeug zu erhalten, welche sich in den Sätzen im Ueberschuss gebildet hat und welche schon mit kaltem Wasser leicht ausgelaugt wird, dagegen sich bei heisser Behandlung zum Theil verflüchtigt; dann gilt es weiter die hellen, leicht also schon in kaltem Wasser löslichen Gerbstoffe, welche noch in dem Streumaterial vorhanden sind und die sich gerade für die Angerbung am besten eignen, zu gewinnen. Diese Sauergrube lässt man mindestens 14 Tage stehen, ehe man die Brühe davon abzieht und zur Verwendung bringt.

Schnellgerbverfahren Velocitan von Durio (J. 1894, 1110) wird nach J. Pässler (Dingl. 301, 283) bereits in einer grösseren Anzahl Gerbereien der verschiedensten Länder angewandt und man erzielt dabei ein Product, welches sich von Ledern, die nach anderen Schnellgerbemethoden gegerbt sind, in Farbe, Schnitt u. s. w. vortheilhaft unterscheidet. Dieses Gerbverfahren „Velocitan" würde sich wahrscheinlich noch besser in der Praxis einbürgern, wenn nicht der Preis der Walkfässer, sowie die Licenzgebühren für die Aufstellung eines jeden einzelnen Walkfasses so hohe wären; durch den hohen Preis werden die Vortheile, die das Verfahren im Uebrigen bietet, illusorisch. Die chemische Untersuchung der nach dem Durio-Verfahren gegerbten Leder hat ein unerwartetes Resultat geliefert. Da die Leder in kürzester Zeit und mit Hilfe sehr starker Brühen hergestellt worden sind, so vermuthet man, dass dieselben bei der Analyse einen grossen Auswaschverlust ergeben werden; nach den Eitner'schen Untersuchungen (Gerber 1895, 181) und den im Laboratorium der Deutschen Gerberschule gefundenen Zahlen findet aber gerade das Gegentheil statt; die Durio-Leder enthalten sogar eine geringere Menge an auswaschbaren Stoffen als die rheinischen Sohlleder. Die Chromgerbung, welche früher nur Misserfolge zu verzeichnen hatte, ist nach Pässler durch die neueren amerikanischen Verfahren, namentlich die von Schultz und Dennis, wesentlich verbessert. Schultz bringt die Blössen zunächst in eine Lösung von Kaliumbichromat, welcher zum Freimachen eines Theiles der Chromsäure Salzsäure zugesetzt wird, und dann in eine mit Salzsäure versetzte Lösung von Natriumthiosulfat (Antichlor); hier erfolgt die Reduction der Chromsäure zu einer Chromoxydverbindung, welche gerbend auf die Haut wirkt. Dieses Verfahren wird kurzweg auch als „Zweibadverfahren" oder „Reductionsverfahren" bezeichnet. Bei dem Dennis-Verfahren geht man vom Chromalaun oder Chromoxydhydrat aus und stellt sich schliesslich Chromoxychlorid-Chlornatrium her, in dessen

Lösung die Blössen eingehängt werden und welches direct gerbend wirkt. Da hier der Gerbprocess in einem Bade durchgeführt wird, so nennt man diess Methode auch das „Einbadverfahren". Die hierzu erforderliche Chromlösung wird gegenwärtig im concentrirten Zustande von der Martin Dennis Chrome Tannage Company hergestellt und unter dem Namen Tanolin in den Handel gebracht. Das Zweibadverfahren arbeitet schneller, ist aber umständlicher als das Einbadverfahren. Nach beiden Verfahren werden jetzt Leder von guter Qualität hergestellt und unter den verschiedensten Phantasienamen, wie: Corin, Groïscin, Dixin u. s. w., in den Handel gebracht. Das Chromleder ist sehr widerstandsfähig gegen Nässe und eignet sich deswegen für schweres Schuhwerk, aber nur für solches, bei dem der glatte Narben nach aussen getragen wird. Die Fleischseite ist bei Chromleder nie glatt zu bringen, weswegen dasselbe nicht zu Wichsleder passt. Ferner findet das Chromleder eine passende Verwendung zu Schlag-, Näh- und Binderiemen und auch zu Maschinenriemen.

Lederfärberei bespricht F. W. Gräger (Ber. österr. 1896, 44). Vor dem Färben muss der in der Weissgerberei verwendete Alaun wieder ausgewaschen werden. Die geschieht entweder in tannenen Butten, wo Arbeiter die Felle mit weichem, reinem, lauwarmem Wasser so lange mit den Füssen bearbeiten, bis keine trockene Stelle an denselben mehr zu sehen ist, oder in eigens construirten Gefässen mittels Maschinenbetrieb. Am besten wäre, man würde kaltes Wasser zum Auswaschen verwenden, aber dabei würde die Arbeit zu lange dauern, auch würden die Arbeiter nicht in demselben aushalten können; würde man heisses Wasser nehmen, so würde das Fell vollständig verbrennen, es würde ganz zusammenschrumpfen und beim Färben in Stücke zerfallen. Die Temperatur des Wassers soll 28° nicht übersteigen; hat man eine zu hohe Temperatur angewendet, so rächt sich die Arbeit bitter. Man sieht alsdann den Fellen während des Färbens nichts an und äusserlich ist alles in Ordnung. Der Narben aber, der trotz seiner hornähnlichen Beschaffenheit den zartesten Theil des Felles bildet, ist äusserst empfindlich gegen die Hitze; er hat dann schon gelitten, er ist erschreckt, wie man zu sagen pflegt. Das sieht man am besten beim fertigen Handschuh. Der Narben, der durch die feinen Nähte gepackt ist, hält nicht stand, er platzt, und das weisse Fleisch des Leders sieht durch alle Nähte heraus. Beim Auswaschen der Felle geht nun aber auch etwas verloren, was der Weissgerber mit theuerem Gelde in die Felle hineingebracht hat, um sie geschmeidig zu machen, nämlich ein grosser Theil des Eieröles, was unbedingt ersetzt werden muss. — Wenn die Felle gut ausgewaschen sind, kommen sie zu dem Zwecke in ein Eierbad, d. h. in ein kaltes Wasserbad, in welchem auf je ein Fell ein Eidotter gerührt ist. Die Felle werden tüchtig in diesem Eierbade durchgetrieben und umgeschwenkt und dann 12 Stunden in demselben gelassen, damit sich die Felle ordentlich mit Oel vollsaugen können. Die Felle werden dann aus dem Bade herausgenommen und sind zum Färben fertig. Da man nur den Narben

färben will, muss man beide Methoden des Färbens vereinigen, man arbeitet mit Beize und Farblösung, aber man trägt dabei auf wie der Maler. Zu dem Zwecke werden die Felle auf dem Farbtische oder der Farbplatte etablirt. Die Farbplatten sind gewölbt, aus sehr trockenen, schmalen Holzplatten zusammengefügt, ringsum mit einer 8 cm hohen Einrahmung versehen und ist ihre ganze Oberfläche mit gewalztem Blei überzogen. In den zwei vom Arbeiter abstehenden Ecken sind zwei Löcher angebracht, welche dazu dienen, die ablaufende Farbbrühe und das Abwaschwasser in eine allgemeine Rinne zu leiten, durch welche es unten nach aussen abgeführt wird. Diese Platten ruhen auf 75 bis 80 cm hohen Füssen und sind derartig gestützt, dass der dabei stehende Arbeiter sich vollständig dagegen anlehnen kann, ohne dadurch eine Veränderung in der Lage der Platten zu bewirken; die Hauptsache bei einer guten Färbeplatte bleibt immer die vollkommene Ebenheit, Gleichheit der Oberfläche; denn die geringste schroffe Ungleichheit würde ein Reissen und Bersten des Narbens beim Ausstreichen der Felle zur Folge haben. Auf solcher Platte wird das Fell aufgelegt, die Fleischseite nach unten und mit einem Ausstreicher aus Birnbaumholz etablirt, d. h. vollständig glatt ausgebildet. Das Auftragen der Beize, Färben und Nachdunkeln geschieht mit Bürsten. Es bedarf einer ganzen Reihe von Vorproben, um die richtigen Verhältnisse von Beize, Farbbrühe und Metallsalzlösung herauszubekommen, denn es ist nicht gleichgültig, da ja sowohl die Beize als auch der Fixirer die Farbtöne beeinflusst, wie oft der Färber Beize, wie oft er Farbbrühe und wie oft er Metallsalzlösung auf den Narben aufträgt. Sind die Felle fertig gefärbt, so werden sie tüchtig mit Wasser begossen, um allen nicht gebundenen Farbstoff fortzuspülen, dann bearbeitet man sie auf der Platte mit einem besonders geformten Stück Messingblech, dem Aussetzer, um möglichst alles Wasser aus ihnen zu entfernen, und sie sind fertig zum Trocknen. Aus dem Trockenzimmer, dessen Temperatur nicht über 35 bis 37° sein darf, kommen die Felle in die Stellerei, wo sie wieder weich und geschmeidig gemacht werden. — Die Handschuhfärberei von Ludwig Jelinek in Lieben beschäftigt zur Zeit täglich 220 Arbeiter; der Bedarf an Wasser beträgt stündlich 21 cbm und wird durch 2 Pumpen der Moldau entnommen; es wird ausserdem filtrirt, ehe es in den Arbeitsraum kommt, da ja Verunreinigungen den grössten Schaden bei der Färberei verursachen könnten. Für die Abwässer natürlich ist wieder eine eigene Reinigungsstation vorhanden. In den Trockenzimmern, die mit Körting'schen Rippenheizkörpern geheizt werden, können täglich 6 bis 8000 Felle bei einer Temperatur von 35 bis 37° getrocknet werden, was einer Wasserverdunstung von 12 bis 16 hl Wasser gleichkommt. Das Ausfärben der Felle geschieht auf 100 Farbplatten und 22 Farbmaschinen. Alle Räume werden mit Dampf geheizt und werden mit 3 Ventilatoren mit frischer Luft versorgt. Dazu gehört natürlich Kesselhaus und Betriebsmaschinen. Dann sind 4 Pürgmaschinen, 1 Garmaschine, 6 Dollirmaschinen, 6 Glänzmaschinen für schwarze und 10 solche für färbige Felle vorhanden, dazu

kommen Magazine für ungefärbtes Leder mit Sortirstuben, Magazine für gefärbte Felle, eine Zurichterei für schwarze und eine grosse für gefärbte Felle, Materialdepôts und Magazine für Farbhölzer. Da ist ein Raum für die Fermentation des Blauholzes, Räume zum Anfeuchten der getrockneten Felle, die hier in feuchte Sägespäne eingebettet werden, da ist die Farbküche, wo die Farbhölzer ausgekocht werden, das Farblaboratorium, wo die Nüancen gemischt werden und ein chemisches Laboratorium. Die 220 Arbeiter der Jelinek'schen Fabrik färben wöchentlich 25000 bis 30000 Stück Felle fertig. — Eigelb und menschlicher Urin werden verwendet so lange die Handschuhlederfärberei besteht und beide können bis heute noch nicht durch etwas anderes ersetzt werden, obwohl man die grösste Ursache hätte, sich um Ersatzmittel umzusehen. Mit faulendem menschlichen Urin zu arbeiten ist jedenfalls keine angenehme Beschäftigung. Das Eigelb, das mit 14 Proc. Kochsalz versetzt, eine sehr gut haltbare Masse darstellt, ist immerhin eine ziemlich kostspielige Sache. Allerdings sind die verschiedensten Versuche gemacht worden, für beide Stoffe Ersatzmittel zu schaffen und alle Augenblicke wird ein neues Ersatzmittel für Urin oder Eigelb anempfohlen; bisher ist es aber noch nicht gelungen, einen künstlichen Ersatz zu schaffen, der in jeder Beziehung den erwähnten Stoffen gleichkommen würde. — Einige Zeit nach dem Gähren nimmt der Urin eine dem Oele gleichende Consistenz an, man sagt dann gewöhnlich: er fault. Dies ist aber ein Irrthum; das Oeligsein oder das Faulen kommt daher, dass durch die Menge kohlensauren Ammoniaks, welches er in Lösung hat, alle animalischen Theile, der Schleim u. s. w. aufgelöst werden, wodurch die Flüssigkeit dichter wird und daher scheint sie ölig zu sein. Dies ist der Moment, wo er sich zur Glacélederbeize eignet. Er enthält dann etwa 20 Proc. Ammoniak und ammoniakalische Salze, welche die Hauptsache sind, mit welchen gerechnet werden muss. Der vorsichtige Praktiker gibt den gefaulten Urin in Fässer und schlägt sie zu, damit ihm nichts von dem Ammoniak verloren geht, denn er sagt, man kann das einmal verlorene Ammoniak auf keine Weise wieder ersetzen, es wird nur eine rohe Mischung erzeugt werden, die in keiner Beziehung dieselben Dienste leistet, wie das Ammoniak, das den ganzen Process der Gährung und Fäulniss mit durchgemacht hat. Man sieht, der Praktiker hält das Ammoniak und die ammoniakalischen Salze für die Hauptsache der Urinbeize, zugleich aber fühlt er, dass noch mehr in der Beize sein müsse, denn er hält gerade das Ammoniak, das die ganze Gährung mit durchgemacht hat, für das beste. Und thatsächlich haben auch alle Urinersatzmittel gezeigt, dass noch etwas anderes vorhanden sein muss, was nur im faulenden Urin vorhanden ist; alle Salzgemische von Ammoniak, kohlensaurem Ammoniak u. s. w., sowie ein ganz genau dem Urin nachgebildeter künstlicher Urin mit den richtigen Verhältnissen von Harnstoff, Harnsäure, phosphorsauren, schwefelsauren Natron- und Ammoniaksalzen, hat nicht die Wirkung, wie man glauben sollte. Die Bedingungen, die der Praktiker von einem Urinersatzmittel verlangt, sind

1. Vollständiges Entfernen des Fettschweisses von dem Narben des Glacéleders. 2. Gleichmässige Affinität zum Farbstoff und zum Narben des Felles. 3. Unschädlichkeit in Bezug auf die Dehnbarkeit und Geschmeidigkeit des Leders. 4. Nichtbeeinträchtigung des dem Glacéleder eigenthümlichen, durch richtige Behandlung in der Weissgerberei herstammenden Glanzes. 5. Zurückhalten der Farbbrühe auf dem Narben beim Färben des Leders, also Verhüten des sogenannten „Durchschlagens“. 6. In zersetzender Beziehung indifferentes Verhalten den Farbstoffabsuden gegenüber. — Wenn all die verschiedenen, versuchten, künstlichen Salzgemische nicht in jeder Beziehung den gestellten Anforderungen entsprechen, so können es die Ammoniaksalze nicht allein sein, und es muss entweder im menschlichen Urin von vornherein Etwas sein, oder es muss während der Gährung des Urins ein Etwas entstehen, das diese günstige Wirkung ausübt. Dies liess sich ja feststellen, indem frisch gelassener Urin mit 20 Proc. kohlensaurem Ammoniak, die während der Gährung entstanden sind, hinzugesetzt werden. Zu gleicher Zeit versuchte man auch das theuere kohlensaure Ammoniak durch billige Potasche und Soda zu ersetzen. Erfüllt wurden 1., 2. und 6. der verlangten Bedingungen; es war auch wohl vorauszusehen, dass Potasche und Soda den Fettschweiss des Narben ebensogut fortnehmen würden, wie kohlensaures Ammoniak, dass beide die gleiche Wirkung auf die Farbstoffabsude haben würden. Gleiche Affinität zum Narben und Farbstoff hatten alle drei, unschädlich in Bezug auf die Dehnbarkeit und Geschmeidigkeit des Leders, so Nichtbeeinträchtigung des dem Glacéleder eigenthümlichen Glanze erfüllten kohlensaures Ammoniak und Potasche, während Soda auf beide schon nachträglich einwirkte, aber den Punkt 5 erfüllten alle drei nicht; die Felle schlugen durch, die Farbstoffmolecüle wurden nicht alle oben auf dem Narben zurückgehalten. Der Narben ist mit einer ungeheuren Menge kleiner Oeffnungen versehen, woraus die Haare wachsen, dann mit unzähligen mikroskopischen Poren, welche dazu dienen, den Schweiss und die Feuchtigkeit aus dem Körper abzuführen. Es ist also wohl die Möglichkeit vorhanden, dass durch diese Poren des Narbens auch Farbstofflösung beim Färben durchdringen kann, dass also die Farbe durchschlägt, wie der technische Ausdruck ist, dass nämlich auch die Fleischseite der Lederhaut etwas gefärbt erscheint. Der Praktiker stellt noch eine Anforderung an das fertig gefärbte Leder, es soll nämlich „griffig“ sein, d. h. es soll trotz aller Weichheit und Geschmeidigkeit eine gewisse Festigkeit in seiner Constitution haben, das Leder soll nicht schwammig und aufgetrieben sein, wie es z. B. der Fall ist, wenn man chromsaures Kali allein als Beize anwendet. Auch gerade dieses „Griffigsein“ des Leders soll der menschliche Urin bewirken, denn das kohlensaure Ammoniak, welches er in gefaultem Zustande in Lösung enthält, bewirkt ein unmerkliches Zusammenziehen der Poren des Narbens, wodurch diese Festigkeit erzielt wird. Ja es müssen sogar alle irgendwie vorhandenen Poren vollständig ausgefüllt werden, da der Narben nach dem Beizen selbst unter dem Mikroskope eine ebene, glatte Fläche dar-

stellt. Wenn nun all dies nur das kohlensaure Ammoniak oder ein Etwas des Urins bewirken sollte, so müsste ja auch die Wirkung bei den Versuchen mit frischem Urin, dem kohlensaures Ammoniak zugesetzt wurde, stattgefunden haben. Da dies nicht der Fall war, so muss wohl während der Fäulniss des Urins etwas entstehen, was die verlangte Wirkung zu Stande bringt. — Man weiss, dass der normale menschliche Urin sauer reagirt und dass das Alkalischwerden desselben durch Bakterien verursacht wird. Es ist der Micrococcus ureae und das Bacterium ureae, die in den Urin gelangen, durch ihr Wachsthum den Urin bald trüben und welche die Eigenschaft haben, den Harnstoff des Urins in kohlensauren Ammoniak zersetzen zu können. Dass der Urin bald nach Ammoniak riecht, ist nur eine weitere Zersetzung des kohlensauren Ammoniak. Gräger kam nun zu der Ansicht, dass diese Bakterien selbst es sein müssten, welche die Poren des Narbens, allerdings zu gleicher Zeit unter dem unmerklichen Zusammenziehen desselben durch das kohlensaure Ammoniak, derartig verstopfen, dass der Narben auch unter dem Mikroskope eine ebene, glatte Fläche darstellt und dass nunmehr kein Farbstoff durch die Poren auf die Fleischseite gelangen kann. Sollte diese Ansicht die richtige sein, so müsste jede andere Nährflüssigkeit, in welcher die beiden Bakterien gezüchtet waren und in welcher dieselben Mengen kohlensaures Ammoniak vorhanden sind, dieselbe Wirkung ausüben, als Beize, wie der faulende menschliche Urin. Nach vielen Versuchen fand er, dass die neutralisirte und filtrirte Kartoffel- oder Maisschlempe eine gute Nährflüssigkeit für diese beiden Bakterien darstellt. Sie wachsen bei 30° sehr schnell im Brutkasten. Alle Nebenerscheinungen der Bakterien, wie Farbstoffabsonderung, Zersetzung anderer Körper, haben nichts mit deren Wachsthum zu thun. Micrococcus und Bacterium ureae wachsen also sehr flott auch ohne Harnstoff in der Nährflüssigkeit. Parallelversuche ergaben, dass frisch in sterilisirter Schlempeflüssigkeit gezüchtete Bakterien auch im Stande sind, Harnstoff in kohlensaures Ammoniak umzuwandeln. Wenn die Bakterien im faulenden Urin noch leben, wenn er 20 Proc. kohlensaures Ammoniak enthält, so kann man der Schlempeflüssigkeit im vorhinein gleich 20 Proc. kohlensaures Ammoniak, oder auch vielleicht 20 Proc. Potasche oder Soda hinzufügen und die Bakterien werden trotzdem wachsen. Bei Soda war das Wachsthum ein sehr langsames, während bei Potasche und Ammoncarbonat nach 24 Stunden eine massenhafte Fortpflanzung stattgefunden hatte. Nur zeigte sich bei beiden ein Unterschied insofern, als bei dem Potasche enthaltenden Nährboden die Bakterien zu Boden gefallen waren, während bei der Lösung mit Ammoncarbonat die Bakterien gleichmässig in demselben vertheilt waren, so dass sie also, gerade wie der faulende Urin, milchig getrübt erschien. Diese Lösungen wurden nun als Beize verwendet und gaben denselben Erfolg, als wie der faulende menschliche Urin, und zwar wieder charakteristisch die Potaschelösung weniger gut; hier liegen die Bakterien wie ein flockiger Niederschlag am Boden, sie können also nicht so gleichmässig beim Beizen des Narbens auf dem-

selben vertheilt werden, wie in einer Flüssigkeit, in welcher sie von vornherein gleichmässig suspendirt sind. Diese Nährflüssigkeiten werden als künstlicher Urinersatz für die Praxis doch keinen Nutzen haben, denn erstens stinkt das Zeug ebenso, wenn nicht noch schlimmer, als der faulende menschliche Urin, und zweitens würden ja die Herstellungskosten viel zu theuer kommen. Der menschliche Urin ist fast umsonst zu haben, die Behälter für den künstlichen Urinersatz würden dieselben sein, also bleibt man lieber beim alten. Jedenfalls aber kann man als sicher annehmen, dass einerseits sobald Nichts den Urin als Beize in der Glacélederfärberei verdrängen wird. — Das Eigelb wird dazu verwendet, die Felle geschmeidig zu machen, und zwar durch das in dem Eigelb enthaltene Eieröl. Weshalb man sich gerade das Eieröl herausgesucht hat, und zwar in der natürlichen Form, in welcher es vorkommt, dem Eidotter selber, muss wohl seinen besonderen Grund gehabt haben, und es wird auch in etwas wenigstens einleuchtend sein, wenn man sich erinnert, wie die weissgaren Felle beim Auswaschen, dem Pürgen, behandelt werden. Es war für die Felle am besten, wenn sie überhaupt in kaltem Wasser ausgewaschen würden und wenn sie dann in ein kaltes Eierbad kommen, worin sie 12 Stunden liegen bleiben. Angenommen, man hätte in der Voraussetzung, dass wirklich nur das Eieröl der wirksame Theil des Eidotters wäre, direct Eieröl zu diesem Bade verwendet. Der Eidotter enthält 30 Proc. Eieröl, was durch Ausbraten oder sonstwie gewonnen werden kann. Die Folge davon wäre, dass das Eieröl sich bald wieder auf der Oberfläche des kalten Wassers angesammelt haben würde. Es würde also nicht viel mit den in dem Wasser liegenden Fellen in Berührung gekommen sein. Wenn das Oel zu einer richtigen Wirkung kommen soll, so muss es gleichmässig in dem Wasser vertheilt sein, wie im Eigelb.

Färben von Kalbleder. Nach F. Kast (Färbz. 1896, 98) werden die Leder in einem Gefäss mit soviel lauwarmem Wasser, dass sie davon bedeckt sind, einige Stunden eingeweicht und in einer Holzkufe (für den Kleinbetrieb) mittels einer eichenen Stampfe 1 Stunde tüchtig gestampft. Dann wird Wasser von 40° hineingegossen und einige Zeit gut umgezogen. Nachdem hierauf das trübe Wasser abgelassen, wird nochmals 1 Stunde gestampft und mit frischem Wasser gespült. Die Walkoperation ist als beendet anzusehen, wenn sich die Leder gut weich und schlüpfrig anfühlen. Im Grossbetriebe werden die Leder nach dem Einweichen in ein Walkfass gebracht, welches man, nach Zusatz von 1 bis 2 Eimern Wasser je nach der Menge des zu walkenden Materials, 3 bis 4 Stunden laufen lässt. Hierauf werden die Leder nach Abfluss der trüben Flüssigkeit mit frischem lauwarmem Wasser 10 Minuten geläutert und herausgenommen, nachdem man sich durch Anfühlen der Waare überzeugt hat, dass der charakteristisch schlüpfrige Griff vorhanden ist. Bevor man färbt, reckt man je zwei gleich grosse Leder mit dem zarten Messingrecker zusammen, und zwar in der Weise, dass man ein Leder auf einer Glas- oder Zinktafel mit der

Fleischseite nach oben ausbreitet, zart ausreckt und dann ein gleich grosses Leder, Fleischseite nach innen, daraufreckt. Dies geschieht sowohl, um den noch lose im Leder befindlichen Gerbstoff und etwa vorhandene Falten herauszustreichen, als auch aus dem Grunde, um Farbstoff zu sparen. Wenn die Leder nämlich gut zusammengereckt sind, bleibt die Fleischseite beim Eintauchen in das Färbebad ungefärbt und der Farbstoff kann sich lediglich auf der zum Färben bestimmten Seite, dem Narben, fixiren. Um bei der Erzielung von Modetönen Farbstoff zu sparen, wendet man Beizen an, welche ein Tiefer- bezw. Dunklerwerden der Nüancen veranlassen. Von grosser Wichtigkeit ist es hierbei, das Wasser erst mit etwas Essigsäure anzusäuern, da kalkhaltiges Wasser nicht ohne Einwirkung auf das Leder ist, das Egalisiren beeinträchtigt und dem Leder einen harten Griff gibt. — Man kann die Beizmittel in 3 Gruppen eintheilen, in solche für hellere, mittlere und dunklere Töne. Für helle Farben verwendet man Alaun oder Kaliumbichromat, für mittlere essigsaures Eisen, für dunklere holzessigsaures (15° Bé.), salpetersaures (30° Bé.) oder schwefelsaures (30° Bé.) Eisen. Das Kaliumbichromat eignet sich besonders für helle Modetöne, da es ein langsames, gleichmässiges Aufgehen der Farbstoffe bewirkt und (selbst bei starker Anwendung) lange nicht so scharf dunkelnd wirkt, wie Eisensalze. Man wird es daher überall da anwenden, wo man hellere und doch intensive Modefarben erzielen will. Als ganz schwache Beize für helle Töne benutzt man Alaun, doch ist diese Methode weniger üblich und auch wohl nicht praktisch. Kaliumbichromat wird man meistentheils in Mengen von 10 bis 20 g auf zwei Leder anwenden, und zwar in der Weise, dass man die ganze Menge des Chromkali zusetzt, die Leder 10 Minuten lang gut umzieht, das Bad wegschüttet und hierauf in ein frisches Bad geht, dem man schon einen kleinen Theil des anzuwendenden Farbstoffes zusetzt; in ein zweites frisches Bad gibt man den Rest des Farbstoffes und färbt dann aus. Wendet man wenig Chrom an, so kann man gleich im ersten Bade ausfärben. Bei den Eisenbeizen verfährt man wie zuerst angegeben, und empfiehlt es sich, dem Beizbade ein wenig Essigsäure zuzusetzen. Es ist vortheilhaft, möglichst schwache Eisensalze für die Grundirung zu verwenden, da die Eisenbeize in der Concentration, wie sie in den Handel kommt, weniger zur Herstellung des Grundes für Modetöne geeignet ist. Während eine verdünnte Eisenbeize (bei essigsaurem Eisen von etwa 2° Bé., bei holzessigsaurem Eisen von etwa 10° Bé.) ganz allmählich dunkelnd wirkt, ist die concentrirte Beize in kurzer Zeit stark wirksam und geht dann rasch auf, wodurch leicht unegale Färbungen erzielt werden. Man vermeide sorgsam, nach der Eisenbeize kalt zu spülen, da das Leder hierdurch hart wird und den glatten Griff verliert, welcher ihm eigen sein soll. Diese Beizen kann man nur bei basischen Farbstoffen wie Auramin, Phosphin, Ledergelb, Juchtenroth, Malachitgrün u. s. w. in Anwendung bringen, saure Farbstoffe wie Säurefuchsin, Säuregelb, Ponceau u. s. w. eignen sich hierfür nicht. — Farbstoffe, welche sich für die Lederfärberei am geeignetsten und praktischsten erwiesen haben, sind der besseren Uebersicht wegen

in zwei Gruppen gesondert, und zwar a) basische, d. h. ohne Beizen ziehende, b) saure, d. h. unter Zusatz von Säure ziehende Farbstoffe. Hinter den Namen der Farbstoffe stehen, in Klammern abgekürzt, eine oder mehrere der Farbenfabriken [1]), welchen entweder der betreffende Farbstoff patentirt ist oder die sich durch gute Lieferung auszeichnen.

a) Auramin (B., Bi., A.),
Phosphin N (A.),
Philadelphiagelb (A.),
Ledergelb (A.),
Anilingelb (C.),
Phosphin PH (O.),
Neu-Phosphin (C.),
Phosphin superf. (M.),
Thioflavin T (C.),
Xanthin (O.),
Canelle (B.),
Lederroth (M.),
Grenadin (O.),
Camelia B (A.),
Juchtenroth (A., C., O., P.),
Bismarckbraun (A. und O.),
Manchesterbraun PS (C.),
Vesuvin (B. und M.),
Cachoubraun D (M.),
Lederbraun A und B (C.),
Malachitgrün (M. und A.),
Diamantgrün (B.),
Methylenblau (A. und M.),
Methylendunkelblau BRN (M.),
Kohlschwarz (B.),
Lederschwarz (O.),
Lederschwarz 4252 (C.).

b) Chinolingelb (A., B., By.),
Naphtolgelb (B., M.),
Curcumeïn (A.),
Indisch-Gelb (C.),
Azo-Säuregelb (A.),
Orange II (B. und O.),
Mandarin G extra (A.),
Ponceau BO extra (A.),
Ponceau 3RB (A.),
Scharlach für Leder (M.),
Ponceau B extra (M.),
Reinblau (M.),
Chinablau (M. und A.),
Bayrischblau DB (A.),
Echtblau für Leder (A.),
Säuregrün (M. und C.),
Guineagrün (A.),
Echtbraun O (M.),
Echtbraun 3B (A.),
Eosin (B., C., L., A., Bi.),
Erythrosin (A., B., Bi., C., M.),
Phloxin (B., C., M., Mo.),
Rhodamin (B., M.),
Nigrosin (A., B.).

Bei Mischfarben muss man besonders darauf achten, dass man stets Farbstoffe mischt, welche derselben Gruppe angehören, jedoch kann man auch basische und saure Farbstoffe in der Weise combiniren, dass man mit den sauren anfärbt und im frischen Bade mit basischen Farbstoffen übersetzt.

Rauchwaarenfärberei mit Ursol der Berliner Act.-Ges. empfiehlt P. Bertram (Färbz. 7, 266). Man bringt z. B. für Graubraun auf Mouflon die mit Chromweinstein vorgebeizten Felle in das Färbebad, enthaltend

---

1) A. = Actien-Gesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin.
B. = Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen.
By. = Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp., Elberfeld.
C. = Leopold Casella & Cp., Frankfurt a. M.
M. = Farbwerke Höchst, Höchst a. M.
O. = Karl Oehler, Offenbach a. M.
P. = Poirrier, Paris.
Bi. = Gesellschaft für chem. Ind., Basel (früher Bindschedler & Cp.).
L. = Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt & Cp., Mühlheim in Hessen.
Mo. = Gillard, P. Monnet & Cartier, Lyon.

1 g	Ursol D,	für 10 *l*
1 „	Ursol P,	
1 „	Pyrogallussäure,	
100 „	Wasserstoffsuperoxyd,	
10 „	Ammoniak	

und lässt die Felle während einer Dauer von 12 Stunden darin. — Für Hellbraun auf Bisam lang stellt man eine Lösung, welche für 1 *l*

10 g Ursol P,
8 „ Ursol D,
10 „ Pyrogallussäure,
100 „ Wasserstoffsuperoxyd,
8 „ Ammoniak

enthält, in der Weise her, dass man die beiden Ursolmarken heiss löst, hierauf Wasserstoffsuperoxyd und Pyrogallussäure und zuletzt, nach Ergänzung des Ganzen auf 1 *l*, das Ammoniak zusetzt. Diese Lösung klopft man ohne Vorbereitung des Felles mit der Bürste ein und lässt trocknen. Besonders geeignet zur Erzielung eines Blauschwarz ist das erst kürzlich herausgegebene Ursol DB. Diese neue Marke gibt in hellen und mittleren Tönen ein lebhaftes Blau von grosser Intensität. Da aber diese Farbe in der Fellfärberei weniger gangbar ist, so hat das Product wohl nur für Schwarz Bedeutung. Eine Chrombeize erweist sich in diesem Falle zur Erzielung eines Schwarz als unwirksam, dagegen sind Beizen mit Eisen- oder Kupfervitriol und Weinstein oder Eisen- und Kupfervitriol gemischt und Weinstein von vorzüglicher Wirkung. Ein besonderer Vortheil in der Anwendung von Ursol im Allgemeinen liegt in der gewaltigen Färbekraft desselben, welche sich besonders beim Spitzen oder Streichen von Fellen zeigt. Will man z. B. eine schwarze Decke geben oder ganz zart blenden, so genügt hierfür ein einziger Aufstrich einer Lösung von 15 g Ursol D und 100 g Wasserstoffsuperoxyd im Liter.

Rauchwaarenfärberei. Bevor nach E. Grüne (Färbz. 1896, 197) ein Fell überhaupt gefärbt werden kann, muss das Haar von dem in ihm enthaltenen Fette befreit werden, um dem Farbstoffe das Eindringen zu ermöglichen. Dieses Entfetten nennt der Kürschner „Tödten der Felle". Eine gute Tödtung soll weder dem Haare die Elasticität rauben, noch das Leder angreifen und darf nur kalt angewendet werden. Unter dem zum Tödten in Vorschlag gebrachten Mitteln, als: Alkohol, Aether, schwache Alkalien, Ammoniak und Seifen nimmt sowohl in Bezug auf Wirkung als auf Preiswürdigkeit wohl die sog. Kalktödtung den ersten Platz ein. Eine solche wird wie folgt bereitet: In 2 *l* heissem Wasser werden 60 g pulv. Salmiak und 15 g pulv. schwefelsaure Thonerde gelöst und dazu unter tüchtigem Umrühren eine aus 200 g ungelöschtem Kalk und 4 *l* Wasser bereitete Kalkmilch gesetzt. Die so erhaltene Lösung wird in gut überdeckten Steinguttöpfen aufbewahrt und vor jedesmaligem Gebrauch gut aufgerührt. Je nachdem das Haar einer leichteren oder gründlicheren Reinigung bedarf, wird die Tödtung vermittels einer Bürste ein oder mehrere Male auf die Haarseite der Felle

oder (wenn es sich um Auffärben von bereits getragenen Gegenständen handelt) der aufgetrennten und vom Futter befreiten Kragen, Muffe u. dgl. aufgetragen. Hierauf folgt Trocknen an einem schattigen, nicht zu warmen Orte, da directes Sonnenlicht und zu intensive Wärme dem Haare die Elasticität raubt und das Leder hart macht. Aus der trockenen Waare wird der Kalkstaub durch Ausklopfen und Ausbürsten entfernt. Die so entfetteten Waaren können nun sofort in das Farb- (Ursol-) Bad gebracht werden oder man kann sie vorher mit Kaliumbichromat und Weinstein vorbeizen, um an Farbstoff zu sparen und die Oxydation zu unterstützen. Es wurden für alle Nüancen von Braun, von der hellsten an, mit Chrom vorgebeizt, und zwar wandte man an:

1. für helle Töne:
1 hl Wasser,
100 g Kaliumbichromat,
50 „ Weinstein.

2. für mittlere Töne:
1 hl Wasser,
125 g Kaliumbichromat,
60 „ Weinstein.

3. für dunkle Töne:
1 hl Wasser,
200 g Kaliumbichromat,
100 „ Weinstein.

4. für Schwarz:
1 hl Wasser,
300 g Kaliumbichromat,
150 „ Weinstein.

Die Temperatur der Chrombäder war 15 bis 20° und die Zeitdauer des Beizens

für Angora, Mouflon, Schaf:
bei Anwendung von Bad 1 = 2 Stunden,
„ „ „ „ 2 = 2 „
„ „ „ „ 3 = 2 „
„ „ „ „ 4 = 4 „

Für Thibet und Ziege:
bei Anwendung von Bad 1 = 3 Stunden,
„ „ „ „ 2 = 3 „
„ „ „ „ 3 = 3 „
„ „ „ „ 4 = 6 „

Für Fuchs, Seehund und Bären kam nur Bad 4 zur Anwendung, und zwar während 18 Stunden. — Die Chrombäder können nach dem Gebrauche wieder mit $^1/_3$ der Chemikalien aufgebessert werden und, auf ihr ursprüngliches Volumen gebracht, von Neuem angewandt werden, doch ist es rathsam, sie nach 2- bis 3maligem Gebrauche ganz zu erneuern. — Nach dem Beizen wird gespült und in das Farbbad eingegangen. Will man eines gleichmässigen Durchfärbens der Waaren gewiss sein, so ist es nöthig, sie im Chrombade tüchtig und gleichmässig durchzuarbeiten. Dabei ist zu beachten, dass die Waare mit der Haarseite nach unten im Bade liegt und untergetaucht erhalten wird. Un-

statthaft ist es, gebeizte Waare dem directen Sonnenlichte auszusetzen oder sie antrocknen zu lassen. Sollte man aus irgend einem Grunde die gebeizten Felle an demselben Tage nicht ausfärben können, so spüle man, lege sie über Nacht nass, Haarseite auf Haarseite auf einander, spüle am nächsten Morgen nochmals und färbe dann aus. Obgleich man für das Vorbeizen für verschieden tiefe Töne verschieden starke Chrombäder anwendet, so kann man auch mit einem Chrombade auskommen, natürlich unter Abänderung der jedesmaligen Zeitdauer des Beizens. Mehr Kaliumbichromat als 4 g im Liter anzuwenden, hat keinen Zweck. — Man erhält beispielsweise ein helles Gelbbraun auf naturweissem Schaffell, wenn man mit 125 g Bichromat und 60 g Weinstein in 1 hl Wasser 20° während 2 Stunden vorbeizt, spült und mit 1 hl Wasser 300 g Ursol C bei 20° während 2 Stunden anfärbt, aushebt, dem Bade 5 *l* Wasserstoffsuperoxyd 3proc. zusetzt und während einer Stunde ausfärbt. Hierauf spült man, bis das Spülwasser ganz klar abläuft und trocknet dann langsam an einem schattigen Orte. Tüchtiges Durchkneten der Waare ist auch hier erforderlich.

Herstellung einer lederähnlichen Masse für die Schuhfabrikation und für Treppen- und Fussbodenbelag. Nach R. Lissauer (D. R. P. Nr. 84 994) werden Cellulose enthaltende Stoffe wie Baumwoll-, Papier- und Leinenabfälle in einem Halbstoff- oder Ganzstoff-Holländer in eine breiartige Masse verwandelt, in Formen zu Platten gegossen, mit Lösungen von Kupferoxydammoniak, Käsestoff, Leim, Kleber und Blut und darauf kieselsaurem Kali und Chlorkalk behandelt, getrocknet und schliesslich mit Harzlösung getränkt.

Herstellung von Klebstoffen aus Hornsubstanzen. Nach A. Mitscherlich (D. R. P. Nr. 86 651) war die vortheilhafte Verwerthung des Verf. Pat. 82 498 (J. 1895, 1119) beeinträchtigt. Auf die neuen Vorschläge (Z. angew. 1896, 344) sei verwiesen.

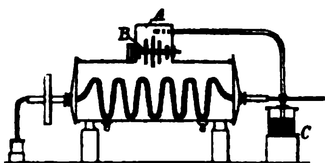
Beurtheilung des Leimes. Nach C. Stelling (Chemzg. 1896, 461) wird die auf dem Gehalte an Glutin bezw. Chondrin beruhende Klebkraft des Leimes beeinträchtigt durch die bei der Fabrikation desselben entstehenden Zersetzungsproducte. Die Menge dieser mit Nichtleim zu bezeichnenden Zersetzungsproducte ist bei gesundem Leimgute abhängig von der bei der Herstellung und Abdampfung der Leimbrühen angewendeten Temperatur und Zeit. Die bei weniger als 100° hergestellten und baldmöglichst zum Erstarren gebrachten Leimbrühen müssen deshalb einen an Nichtleim erheblich ärmeren Leim geben, als die unter Druck bei höherer Temperatur dargestellten Brühen, und es ist daher möglich, aus dem Gehalte an Nichtleim einen Schluss nicht nur auf die Klebkraft, sondern auch auf die Herstellungsart des Leimes zu ziehen. 15 g Leim wurden in einer 250 cc haltenden Flasche mit 60 g Wasser eine Nacht lang eingeweicht und am andern Morgen auf dem Wasserbade zur vollständigen Lösung gebracht. Dann wurde nach vorherigem Ersatz des verdampften Wassers die Flasche unter fortwährendem Schütteln mit Sprit von 96° bis nahe zum Strich, nach vollständigem Erkalten bis

zum Strich aufgefüllt und gut geschüttelt. Nach 6 Stunden wurde filtrirt, 25 oder 50 cc des Filtrates eingedampft, bei 100° getrocknet und gewogen.

Abfallverwerthung, Dünger.

Gewinnung von Düngmitteln und Ammoniak aus Fäkalien. Nach K. Wedemeyer (D. R. P. Nr. 87591) werden die Fäkalmassen in einem Kessel unter Umrühren zunächst durch eine Dampfheizung von höherer Temperatur zum Verdampfen gebracht. Die aufsteigenden Dämpfe, in welchen auch das Ammoniak enthalten ist, werden in eine besondere Ueberhöhung *A* (Fig. 207) eingeführt und durch heftiges Peitschen *B* schaumfrei gemacht, indem die einzelnen Schaumblasen zerschlagen werden und die sie bildenden schleimigen Häute und festen Substanzen wieder in die Masse zurücksinken. Sodann werden die Dämpfe durch ein Schwefelsäuregefäss *C* oder eine andere Säure geführt, um das Ammoniak zu binden, und gelangen dann in ein zweites, dem ersten vollkommen gleichendes Heizgefäss, in welchem sie als Heizmittel dienen. In dieses Gefäss wird durch den höheren Druck, der naturgemäss im ersten Gefäss herrscht, die dort vorbehandelte Masse hinübergedrückt. Dieses wiederholt sich noch einmal; dann ist das sämmtliche Ammoniak entwichen und gleichzeitig die flüssige Masse zu einem solchen Grade von Dickflüssigkeit gelangt, dass sie gerade noch durch den Druck, unter welchem sie im letzten Gefäss steht, zu weiterer Trocknung auf bekannte Weise im offenen Apparate gefördert werden kann. (Wenig aussichtsvoll.)

Fig. 207.



Phosphorsäuredüngung. Nach Tancre (N. Rübenz. 37, 206) ist unter den Feldgewächsen die Anwendung der Phosphorsäure von ganz besonderer Bedeutung für die Leguminosen, die Kleearten und Hülsenfrüchte. Deshalb ist es auch schon sehr vielfach Gebrauch, diejenigen Felder, welche mit Klee und Gräsern ausgelegt werden sollen, mit einer Phosphorsäuredüngung zu versehen, sowie zu Hülsenfrüchten mit Phosphaten zu düngen. Die stickstoffsammelnde Thätigkeit der Leguminosen, ihre bodenbereichernde, düngende Kraft wird wesentlich durch die Phosphorsäure gefördert. Allerdings muss ein ausreichender Vorrath von Kalk und Kali im Boden vorhanden sein, den Nichtleguminosen (Halmfrüchten, Hackfrüchten, Oelgewächsen) auch hinreichend Düngerstickstoff zur Verfügung stehen, soll die Phosphorsäure zu voller Wirkung gelangen. Ohne einen ausreichenden Vorrath an Kalk kommt kein Stallmist, kein künstlicher Dünger zu einer befriedigenden Wirkung, die Kalkdüngung bez. Mergelung eines kalkarmen Bodens bildet die Grundlage seiner erfolgreichen Bewirthschaftung, die erste Voraussetzung für die Verzinsung

des in den Acker hineingesteckten oder in demselben ursprünglich vorhandenen Düngerkapitals.

Nitrification im Erdboden untersuchten R. Burri und A. Stutzer (C. Bakt. 1896, 105), die Mikrobiologie des Nitrificationsprocesses desgl. S. Winogrodsky (das. S. 415), — A. Stutzer und R. Maul (das. S. 473) die Nitrat zerstörenden Bakterien.

Knötchenbakterien der Leguminosen und die Fixirung des freien Stickstoffes durch Organismen bespricht A Stutzer (C. Bakt. 1896, 650 u. 665).

Denitrification nach G. Ampola und E. Garino (C. Bakt. 1896, 670).

Selbstreinigung der Flüsse, besonders des Aarewassers bei Bern, untersuchte eingehend L. Mutschler (F. Lebensm. 1896, 399). Die Zerstörung der organischen Substanz schreibt er wesentlich den Algen zu.

Holzconservirung.

Verwendbarkeit der künstlichen organischen Farbstoffe in der Holzbearbeitung bespricht E. Rotter (Färbz. 1896, 410). Als Beispiel der Belichtungsversuche mögen hier nur die mit gefärbten Lindenholz (eingelassen mit Schweinefett) angeführt werden:

Name des Farbstoffes	Nach 14 Tagen Belichtung	Nach 21 Tagen Belichtung	Nach 30 Tagen Belichtung
Brillantgrün	heller	ganz verschwunden	—
Dasselbe vortannirt und fixirt mit Alaun	gelber	gelber	heller
Methylenblau BB	fast ganz verschwunden	hellgrau	vollständig verblasst
Dasselbe auf Schmack und Eisen	do.	do.	do.
Victoriablau B	dunkellay	helllay	do.
Dasselbe vortannirt und essigsaure Thonerde	do.	do.	do.
Rhodamin S extra	gelber, heller	viel heller	fast vollständig verblasst
Dasselbe vortannirt und essigsaure Thonerde	heller	do.	do.
Auramin (vortannirt und Brechweinstein)	matter, heller	fast vollständig verblasst	vollständig verblasst
Echtlichtgrün	fast vollständig verblasst	vollständig verblasst	—
Dasselbe nur vortannirt	do.	do.	—
Gemisch von { Diaminreinblau FF / Diaminechtgelb B }	helldrap	do.	—
Dasselbe mit Nussbeize übersetzt	do.	do.	—
Cyanol (nur vortannirt)	helllay	do.	—
Dasselbe vortannirt und Aluminiumacetat	do.	do.	—

Vorrichtung zum Trocknen von Holz nach J. Polke (D. R. P. Nr. 88235).

Kunstholz aus Holzstoff und Zellstoffablaugen. Nach H. Schmidt (D. R. P. Nr. 86542) vermischt man Holzstoff, gemahlene Schneidespäne oder andere Holzabfälle mit eingedampften und eventuell noch mit Leim versetzten Ablaugen aus Zellstoffkochern und presst aus dem Gemisch unter starkem Druck Gegenstände, welche vor solchen aus Naturholz den Vorzug besitzen, dass sie specifisch leichter sind und nicht schwinden.

Neue Bücher.

C. Deite: Handbuch der Seifenfabrikation. 2. Aufl. (Berlin, Julius Springer.) Pr. 10 Mk.

Die vorliegende 2. Auflage ist unter Mitwirkung von L. Borchert, F. Eichbaum, H. Liebe, Noak und Weichold und anderen Fachmännern bearbeitet. Dieser Umstand und der Name des Verfassers selbst bürgen dafür, dass alle Angaben durchaus zuverlässig sind. Das Handbuch ist zweifellos das weitaus beste, was wir über Seifenfabrikation überhaupt besitzen.

W. Kalmann: Kurze Anleitung zur chemischen Untersuchung von Rohstoffen und Producten der landwirthschaftlichen Gewerbe und der Fettindustrie. (Leipzig, Fr. Deuticke.) Pr. 3 Mk.

Die Anleitung ist wesentlich zum Gebrauch in Unterrichtslaboratorien bestimmt und hierfür auch wohl geeignet. Einige Abschnitte, besonders Wasser und Rauchgase, sind recht knapp ausgefallen.

E. Marazza: Die Stearinindustrie; deutsch von C. Mangold. (Weimar, B. F. Voigt.) Pr. 4,50 Mk.

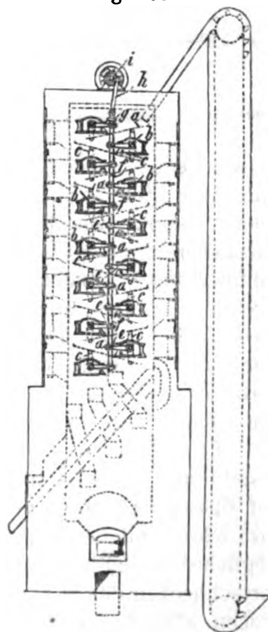
Die Stearinerzeugung, Herstellung von Kerzen, Verwerthung der Abfälle und Nebenproducte werden eingehend besprochen; im Anhang folgen 30 Tabellen für den praktischen Gebrauch. Literaturangaben erhöhen den Werth dieses handlichen Buches.

X. Gruppe.

Apparate.

Schachttrockner mit Rüttelflächen. Nach „Union“ Fabrik chemischer Producte (D. R. P. Nr. 85273) werden die Rüttelflächen *a* (Fig. 208) bei diesem Trockner von je zwei Doppelhebeln *c* getragen, die auf Wellen *b* sitzen. Die Wellen sind ausserdem an einer Aussenseite des Schachtes mit gegen einander gerichteten Hebeln *e* versehen, welche vermittels Gabel, Schlitz und Bolzen mit einer lothrechten Schubstange *f* verbunden sind. Diese Schubstange wird bei *g* geführt und ist durch Flügelstange *h* mit der verstellbaren Kurbel *i* verkuppelt. Durch die Verstellbarkeit der letzteren ist man im Stande, die Weglängen der Schüttelbleche und damit die Leistungsfähigkeit der Darre innerhalb weiter Grenzen, d. i. dem Feuchtigkeitsgehalte des Trockengutes und der dadurch bedingten kürzeren oder längeren Trockendauer entsprechend zu verändern.

Fig. 208.



Trockenvorrichtung für Torf u. dgl. Nach E. Stauber (D. R. P. Nr. 88429 u. 89462) ist an dem dem Einfall *a* (Fig. 209, S. 1136) gegenüberliegenden Ofenende neben den dortigen Walzen *f*, über welche die endlosen Transportbänder *h* mit den Mitnehmerplatten *k* führen, je ein Zerkleinerungswalzenpaar *w* drehbar angeordnet. Die Walzenpaare *w* liegen zwischen dem oberen und unteren Zuge der endlosen Transportbänder *h* an der Innenseite der Walzen *f* und lassen einen feinen, nöthigenfalls regelbaren Spielraum zwischen sich. Das Trockengut fällt aus dem Trichter *a* auf die Heizplatte *m* und wird von den Mitnehmern *k* an das andere Ende der letzteren befördert. Hier fällt es zwischen die Walzen *w* und

w, durch deren Rotation es zerkleinert und auf die Zwischenheizplatten *g* abwärts geführt wird. Dieser Vorgang wiederholt sich bis zum Abfall des Trockengutes in den Abfalltrichter *b*.

Trockenkammer für Torf u. dgl. von J. Schütte und A. Westerholt (D. R. P. Nr. 84480). Der Boden der Trockenhorden ist siebartig und ruht auf zwei Achsen mit vier Rädern. Er ragt über alle vier Seitenwände um ein gewisses, nicht durchlöchertes Stück hervor,

Fig. 209.

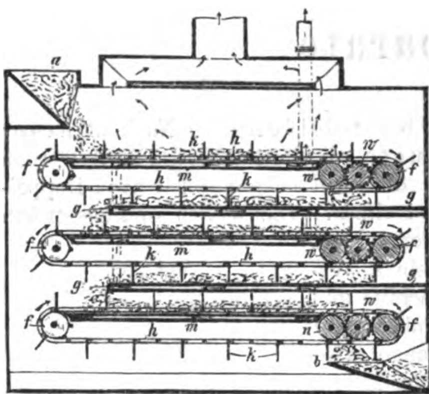
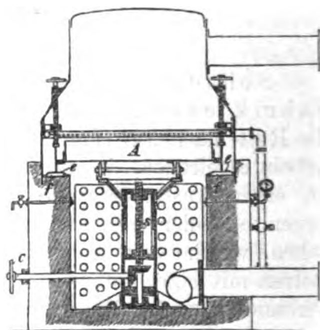


Fig. 210.



an welchem ein viereckiger, den Seitenwandungen des Gefässes paralleler Rahmen *e* (Fig. 210) befestigt ist, dessen untere Kanten genau in einer Ebene liegen. Die Heizgase werden dadurch gezwungen, durch den durchlöcherten Boden der Trockenhorden zu streichen, dass die Trockenkammer durch Aufstossen des Rahmens *e* der Horde auf den Dichtungsstreifen *f* in zwei nur durch den Boden der Horde verbundene Räume zerlegt wird. Die Abdichtung zwischen *e* und *f* wird durch ein vom Handrad *c* beeinflusstes Getriebe bewirkt, das die mit der Trockenhorde durch einen Wagen nebst Geleise in Verbindung stehende Mutter der Spindel *s* auf- und abbewegt.

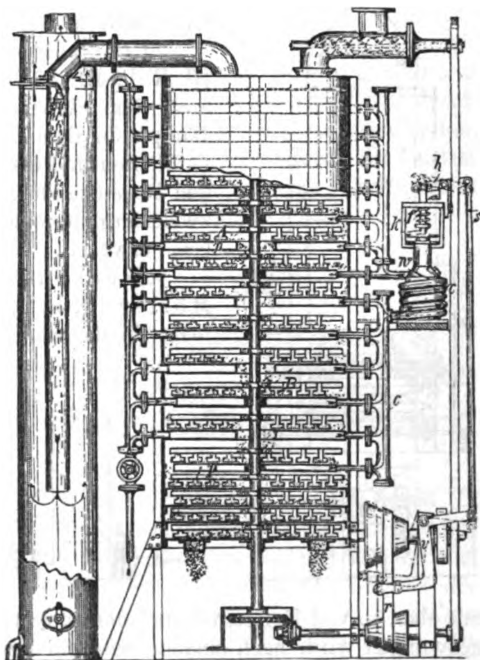
Trockenvorrichtung von Senior & Cp. (D. R. P. Nr. 85100) besteht aus einer Anzahl von rotirenden, über einander liegenden und mit einander räumlich verbundenen, offenen Trockencylindern aus Drahtgaze oder ähnlichem durchlässigen Stoffe, in deren Inneren je ein unbeweglicher Heizcylinder angeordnet ist. In den Gazecylindern sind Transportschnecken derart angeordnet, dass sie sich frei um die Heizcylinder drehen können. Das Trockengut wird durch diese Transportschnecken durch den Apparat geführt.

Löschvorrichtung für Tellertrockner von G. Brümmer (D. R. P. Nr. 88336) soll dazu dienen, das auf den Tellern eines Trockenapparates in Brand gerathene Trockengut möglichst schnell und auf allen Tellern zu gleicher Zeit mittels Wasser oder einer anderen geeigneten

Flüssigkeit abzulöschen. Zu dem Zwecke ist eine Spritzvorrichtung angebracht, welche aus einem Verticalrohr besteht, das der Anzahl der Teller entsprechend mit Düsen versehen ist. Lässt man aus einer Druckleitung Wasser in dieses Rohr, so kann gleichzeitig über alle Teller ein Wasserstrahl geführt werden.

Dampf-Tellertrockner von H. Kropff (D.R.P. Nr. 88011) ist in zwei Abtheilungen, eine obere *A* (Fig. 211) und eine untere *B* geschieden. In die unteren hohlen Platten *p* wird überhitzter Dampf von etwa 6 Atm. Spannung geleitet. Hat dieser Dampf die unteren Hohlräume passirt, so gelangt er mit derselben oder fast mit derselben Spannung in die Hohlräume der oberen Platten, da er in den unteren Platten nur die Ueberhitze verloren hat. Zur Verbindung der beiden Abtheilungen dient das Rohr *c*, welches um einen Wasserbehälter *w* herumgeführt wird. Auf diesem Behälter ist ein Cylinder angebracht, in welchem sich ein Kolben *k* befindet, der durch eine Feder *f* belastet ist. Der Kolben *k* wird bei einem bestimmten Hitzegrad des Dampfes in Rohr *c* entgegen der Wirkung der Feder gehoben und überträgt seine Bewegung vermittels des Hebels *h*, Stange *s*, Winkelhebels *v* auf den Riemen *r*. Je nach der Grösse der Verschiebung wird dann die Bewegung der Zuführungsvorrichtung und der Rührvorrichtung mehr oder weniger beeinflusst. Die Vorrichtung dient also dazu, die Zuführung des Materials und die Geschwindigkeit der Förderung dem Hitzegrad des Trockenmittels entsprechend zu regeln.

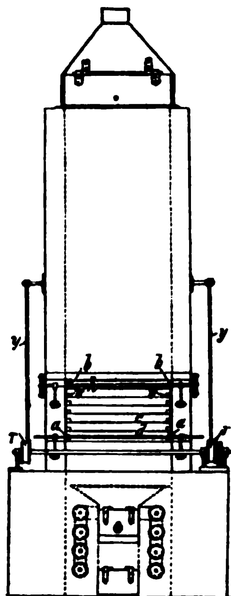
Fig. 211.



Hebevorrichtung für die Horden von Trockenvorrichtungen nach E. König (D. R. P. Nr. 85 559) gestattet es, die Horden zu heben und diejenigen, welche die bereits fertig getrockneten Stoffe enthalten, aus dem Ofen zu entfernen. Soll z. B. Horde *c* (Fig. 212) aus dem Ofen herausgenommen werden, so werden mittels einer Kurbel und eines Schneckengetriebes die Ketten *y* auf die Rollen *r* aufgewunden,

wobei die Knaggen *a* mit den Einkerbungen *v* der Horde *d* in Eingriff gebracht wurden, während die Knaggen *b* ausser Eingriff mit den Einkerbungen *v* der Horden *h* gekommen sind. Durch die Abwärtsbewegung von Stangen werden sämmtliche Horden so lange gehoben, bis die Knaggen *b* in die Einkerbungen *v* der über der Horde *c* liegenden Horde einfallen. Sämmtliche über Horde *c* liegenden Horden werden in der gehobenen Lage gehalten, während Horde *c* und die unter ihr befindlichen Horden durch eine Bewegungsumkehrung in die ursprüngliche Lage zurückkehren. Die Horde *c* kann alsdann aus dem Ofen entfernt werden.

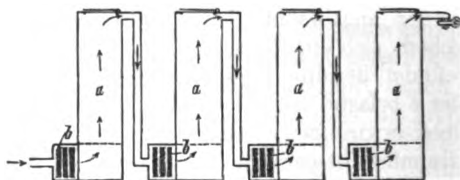
Fig. 212.



T r o c k e n t h u r m. Um nach E. O r v a l (D. R. P. Nr. 85 622) zu verhindern, dass die aus dem Trockengute sich entwickelnden Dämpfe an dem Dach des Trockenthurms sich verdichten und als Regen auf die zu trocknenden Gegenstände niederfallen, wird der Raum zwischen den beiden Dachwänden durch heisse Gase erwärmt.

T r o c k e n e i n r i c h t u n g. Nach G. M ö l l e r (D. R. P. Nr. 87095) sind zwei oder mehr Trockenräume *a* (Fig. 213) unter sich und

Fig. 213.



mit eben so viel Heizregistern *b* derart verbunden, dass die Trockenluft gezwungen wird, nach einander erst ein Heizregister *b*, dann den ersten Trockenraum *a*, darauf ein zweites Heizregister *b* und den zweiten Trockenraum *a* und so fort zu durchströmen, damit sie hoch erwärmt und mit Wasserdampf gesättigt die Trockeneinrichtung verlässt. Zum Zweck einer stärkeren Luftbewegung in den Trockentrommeln und besserer Wärmeabgabe der Oberflächenheizungen wird jede Trommel mit einem Ventilator verbunden, welcher einen ständigen Kreislauf der in einer Trommel eingeschlossenen Luft durch den Umlaufkanal, das Heizregister und die Trommel erzeugt.

Bei der zweiten Vorrichtung desselben (D. R. P. Nr. 89 024) werden die Heizgase nicht, wie bisher üblich, einmal, sondern mehrmals durch dasselbe Trockengut geführt und vor jedem neuen Durchgang durch den Trockenraum mit frischen, der Feuerung entströmenden Gasen gemischt. Die Abführung der Heizgase erfolgt nur in solcher Menge, als es die Zu-

führung neuer Heizgase erfordert. Durch diese Mischung kann die Temperatur der in den Trockenraum eintretenden Gase ohne Zufuhr von kalter Luft, also ohne Wärmeverlust genau eingestellt werden, es braucht ferner nur so viel Luft durch die Feuerung geführt zu werden, als es die vortheilhafte Verbrennung des zur Trocknung aufgewendeten Brennstoffes erfordert, und schliesslich können die der Anlage entströmenden Gase vollständig gesättigt mit hoher Temperatur, also sehr wasserreich abgeführt werden. Die der Feuerstelle *b* (Fig. 214) entströmenden Gase gelangen über die Feuerbrücke nach dem Vertheilungskanal *h*, mischen sich schon bei *g* mit den durch Kanal *c* zurückgeführten Gasen und dringen gemeinsam mit diesen durch Oeffnungen in den Trockenraum *a*, durchstreichen die Trockenmaterialien und werden durch Scheitelöffnungen nach dem Sammelkanal *i* und von dort durch den Ventilator *d* zum grössten Theil zurück durch den Kanal *c*, zum kleinsten Theil durch eine verstellbare Oeffnung *e* nach aussen gedrückt. Die zurückgeführten, mit Wasserdampf gesättigten Gase mischen sich bei *g* wieder mit heissen Verbrennungsgasen und werden dadurch befähigt, bei wiederholtem Durchgang durch das Trockengut Wasserdampf aufzunehmen.

Fig. 214.

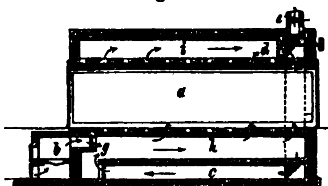


Fig. 215.



Schaufelwerk für Trockentrommeln. Um nach U. Schörner (D. R. P. Nr. 85489) das am Boden des Trommelmantels liegende Trockengut an möglichst vielen Punkten zugleich in möglichst kleinen Partien gut durcheinander zu schieben, sind am Umfang der Trommel Reihen von paarweise entgegengesetzt schräg gestellten Schaufeln *a* (Fig. 215) und *b* angeordnet. Die Schaufeln *a* führen das Trockengut pflugscharartig, parallel laufende Häufchen bildend, zusammen, während es durch die Schaufeln *b* in parallel laufenden Furchen auseinander gebreitet wird.

Nach dem Trockenverfahren von F. Wessel (D. R. P. Nr. 88894) wird das Rohmaterial zunächst mittels einer geeigneten Quetschvorrichtung bearbeitet, um demselben den Gehalt an ungebundenem Wasser möglichst vollständig zu entziehen. Aus dieser Vorrichtung werden die Massen in eine Trockenvorrichtung mit unmittelbar auf sie einwirkenden Heizgasen übergeführt. Dann werden sie nochmals zerkleinert und fertig getrocknet.

Heizvorrichtung für Trockenapparate von P. Mathias (D. R. P. Nr. 88893). Vor dem Trockenraum *A* (Fig. 216) liegt die Rauchkammer *B*, welche durch Wände in die Abtheilungen *d* und *m*

zerlegt ist (Fig. 217; Schnitt x — y). Die Feuergase treten aus dem Feuerraum C in die Abtheilungen m der Rauchkammer ein, aus welchen sie zum Theil in den Trockenraum, zum Theil unter den Trockenraum gelangen. Bei c strömt kalte Luft in die Röhren g und weiter durch die

Fig. 216.

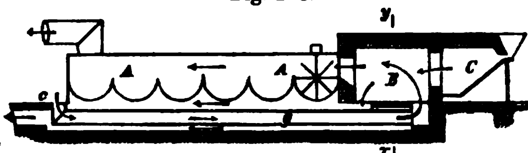
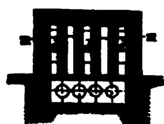


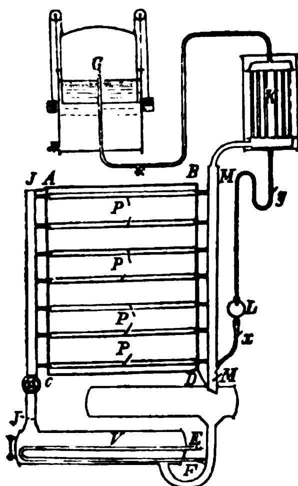
Fig. 217.



Abtheilungen d in die Trockenkammer. Auf ihrem Wege wird diese Luft durch die Feuergase, welche die Abtheilungen d, sowie die Röhren g umspielen, erhitzt. Durch die Abgabe von Wärme an die Luft werden die Feuergase so weit abgekühlt, dass bei der darauf folgenden unmittelbaren Einwirkung auf das Trockengut ein Verbrennen des letzteren vermieden wird.

Zum Trocknen im Vacuum bei einer gleichmässigen, durch den Siedepunkt einer Heizflüssigkeit gegebenen Temperatur nach J. Walter (D. R. P. Nr. 88174) ist der in Fig. 218 mit $A\ B\ C\ D$ bezeichnete Vacuumapparat mit den Heizplatten P ausgestattet, die einerseits mit dem die Dämpfe zuführenden Rohre J, andererseits mit dem Abdampfrohre M in Verbindung stehen. V ist der Verdampfer, der durch das Rohr EF geheizt wird. Der Uebersichtlichkeit halber ist das Rohr EF in dieser einfachen Form gezeichnet; bei der praktischen Ausführung wird das Rohr in einer Anzahl schlangenförmiger Windungen angeordnet. Nur diese Röhren haben Dampfhochdruck auszuhalten, da nur sie durch Dampf direct geheizt werden; dieser tritt bei E ein und bei F aus. Der Verdampfer V wird so weit mit Flüssigkeit gefüllt, dass das Rohr E bedeckt ist. Die entwickelten Dämpfe steigen durch das Rohr J auf, gehen durch die Platten, werden hier grösstentheils condensirt, und Condensat und nicht condensirte Dämpfe gelangen in das Rohr M, wo ersteres abwärts fällt, während letztere in dem Kühler K verflüssigt werden. Aus diesem gelangt die Flüssigkeit durch das Rohr y nach der in passender Beobachtungshöhe angebrachten Glaskugel L und weiter durch das Rohr x wieder in das Rohr M. Nach der in der Glaskugel beobachteten Rück-

Fig. 218.

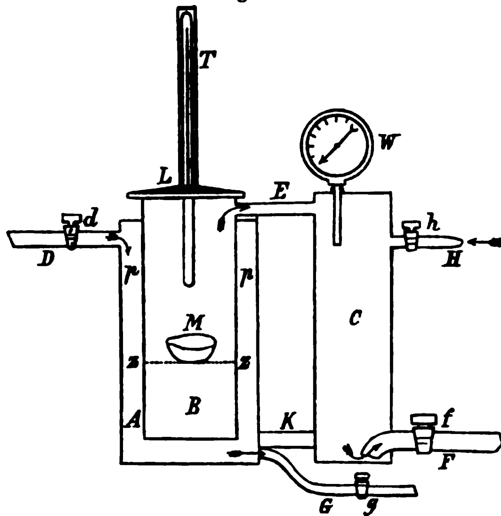


laufmenge wird die Beheizung der Vorrichtung geregelt. Der Kühler ist derart mit einem Gasbehälter *G* verbunden, dass die durch die Dämpfe verdrängte Luft sich in dem Behälter sammeln und in den Trockner zurücktreten kann.

Trockenvorrichtungen von C. Zappert (D. R. P. Nr. 88498), — F. Gothot (D. R. P. Nr. 85882), — M. Schöning (D. R. P. Nr. 84458), — A. G. Paul (D. R. P. Nr. 84545).

Trockenapparat für Füllmassen u. dgl. von J. K. Cerny (Z. Böhmen 20, 479) besteht aus drei cylinderförmigen Gefässen *A*, *B*, *C* (Fig. 219), welche aus Kupferblech hergestellt und so verbunden sind, dass das Gefäss *A* um das Gefäss *B* einen Mantel bildet, mit welchem das Gefäss *C* mittels des Rohres *E* verbunden ist. Durch die Rohrleitung *D* wird in den Raum *p* directer Dampf zugeführt, dessen Zufluss mittels des Hahnes *d*, der Abfluss mittels des Hahnes *g* in dem Rohre *G* regulirt wird. Der innere Raum des Gefässes *C* ist mittels des mit Hilfe des Hahnes *f* absperrbaren Rohres *F* mit der Luftleere des Verdampfkörpers für den Dicksaft verbunden; durch das Seitenrohr *H* mit dem Hahne *h* kann Luft in das Gefäss hineingelassen werden. Das Gefäss *B* ist mit einem abnehmbaren Deckel *L* versehen, welcher mit Hilfe eines Kautschukringes das Gefäss luftdicht absperrt; in dasselbe ist ein Thermometer eingelassen. Das Gefäss *C* trägt ein Vacuummeter *W*. — 5 g Füllmasse werden in einer Platin-, Porzellan- oder Glasschale mit 1 cc absol. Alkohols befeuchtet und auf einer aus gelochtem Bleche hergestellten Brücke *Z* in das Gefäss *B* gestellt, welches sodann durch Aufsetzen des Deckels *L* abgeschlossen wird. Durch das Oeffnen des Hahnes *f* bei geschlossenem Hahne *h* wird eine Luftleere von 43 bis 45 cm erzielt. Das Erwärmen mittels Dampf findet durch Oeffnung des Hahnes *d* statt; die Temperatur des Gefässes *B* steigt auf 95°. Durch diese Temperatur und die Luftverdünnung wird die Füllmasse binnen 45 Minuten bis zum constanten Gewichte ausgetrocknet. Nach Absperren der Hähne *f*, *d* und *g* und Oeffnen des Hahnes *h* gelangt die Luft in den Trockenraum, und der Deckel *L* lässt sich leicht abnehmen. Hierauf wird die Schale *M*

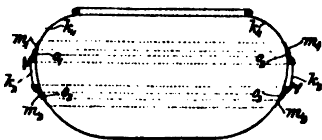
Fig. 219.



mit der getrockneten Füllmasse im Exsiccator abgekühlt und gewogen, und die Trockensubstanz berechnet.

Kessel mit Dampfmantel. Nach C. Postranecky (D. R. P. Nr. 84 291) greift bei theilweiser Ummantelung der am oberen und unteren Rande mit stulpartigen Lochungen o_1 o_2 o_3 (Fig. 220) versehene Dampfmantel k_2 unter zwei auf dem Kessel k_1 aufgeschobene Manschetten m_1 m_2, mit welchen der Dampfmantel k_2 durch Vergiessen mit Metall befestigt ist. Die Trennung der Dichtungsstellen geschieht durch Aufschmelzen der Dichtungsmasse.

Fig. 220.



Apparat zum Eindampfen, Mischen und Kühlen flüssiger Massen von A. Weickmann (D. R. P. Nr. 82 104) besteht aus einem mit Heiz- oder Kühlmantel versehenen Gefäss, in welchem die zu bearbeitenden Stoffe durch eine oder mehrere heiz- bezw. kühlbare Rühr- und Transportvorrichtungen gegen die eine Seite des Gefässes geschafft und von hier durch einen Circulationskanal nach der entgegengesetzten Seite desselben zur wiederholten Behandlung durch die Rühr- und Transportvorrichtungen geleitet werden.

Doppelt wirkender Verdampfkörper von C. Fenske (D. R. P. Nr. 87 736) ist besonders zur Verdampfung von Laugen in der Cellulose- und Sodafabrikation bestimmt. Der Körper besteht aus drei Theilen a_1, a_2 und a_3 (Fig. 221 bis 224), welche mit einander verbunden sind. Die zu verdampfende Flüssigkeit wird mittels einer Pumpe durch den am mittleren Theil a_2 befindlichen und mit einem Rückschlagventil ausgestatteten Stutzen b und die in diesen eingeschraubte Vertheilungsbrause c eingeführt. In dem unteren Theil a_1 des Verdampfkörpers ist zwischen zwei Böden m und n ein Satz von Rohren o angebracht, deren Aussenwandungen von dem directen Kesseldampf umstrichen werden, welcher durch den Stutzen d eintritt. Das sich in dem Raume zwischen den beiden Böden m und n bildende Niederschlagwasser wird mittels bekannter Vorrichtungen durch den Stutzen q abgeleitet. — Die aus der Vertheilungsbrause c auf den Boden m gelangende Flüssigkeit läuft an den Innenwandungen der Rohre o hinunter, wobei ein Theil der Flüssigkeit verdampft wird, während der übrige Theil allmählich den Raum a_1 und a_2 anfüllt. Zur Angabe der Höhe der im Körper befindlichen Flüssigkeit ist aussen ein Wasserstandglas h angebracht, bei welchem der im Innern des Körpers herrschende Druck durch ein nach oben gerichtetes Ansatzrohr g vermittelt wird. Dieses Rohr g soll das Eindringen der beim Kochen hochschäumenden Flüssigkeit in das Wasserstandglas h und die dadurch verursachte Täuschung bei der Prüfung verhindern. Durch Schaugläser e ist man ferner im Stande, das Kochen bezw. Schäumen der Flüssigkeit genau zu beobachten. — Um nun ausser der im unteren Theile a_1 des Körpers stattfindenden Verdampfung eine weitere Verdampfung der von den sich entwickelten Dämpfen mit-

gerissenen Flüssigkeitstheilchen, bezw. eine Ueberhitzung dieser Dämpfe zu erzielen, ist in dem oberen Theil a_3 des Verdampfkörpers ein zweiter Satz von Heizröhren angebracht. Die Rohre *v* dieses Systems liegen, wie die im unteren Theil a_1 befindlichen, zwischen zwei Böden *s* und *t*

Fig. 221.

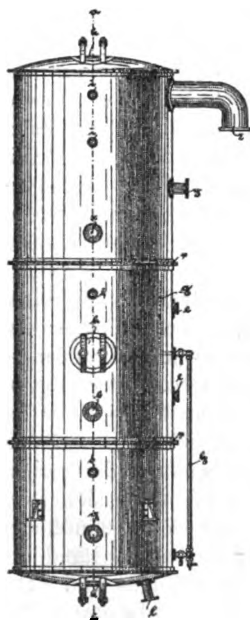


Fig. 222.

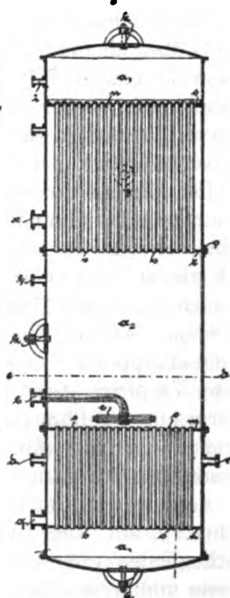


Fig. 223.

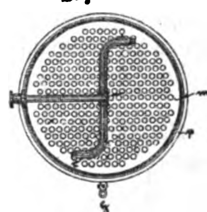
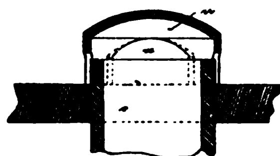


Fig. 224.

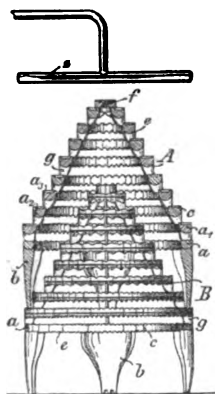


und sind oben mit lose aufgesetzten Kappen *u* bedeckt, welche seitliche Oeffnungen *w* besitzen. Die Rohre *v* werden durch den in den Stutzen *y* eingeführten Abdampf der Luftpumpenmaschine geheizt, welcher durch den Stutzen *x* abgeführt wird und durch Anordnung einer besonderen Vorrichtung zum Vorwärmen der zu verdampfenden Flüssigkeit benutzt werden kann. Die aus dem unteren und mittleren Theil a_1 und a_2 hochsteigenden Dämpfe werden in den oberen Röhren überhitzt, wobei die mitgerissenen Flüssigkeitstheilchen verdampft werden. Sämmtliche sich entwickelnden Dämpfe entweichen durch die seitlichen Oeffnungen *w* der Kappen *u* in den oberen Raum des Theiles a_3 und werden von hier durch das Rohr *z* abgeführt, während der auf dem Boden des Verdampfkörpers verbleibende Rückstand der Flüssigkeit durch den Stutzen *l* abgeleitet, bezw. zwecks weiterer Concentrirung in den nächsten Körper befördert wird. Die Kappen *u* dienen dazu, hochgehende Schäumungen, wie sie beispielsweise bei allen Natronlaugen auftreten, theils in die Rohre *v*, theils auf den oberen Boden *s* zurückzuwerfen, wobei in beiden Fällen eine Verdampfung der Schaumtheile stattfindet. Auf diese Weise

wird ein Ueberkochen in den nächsten Verdampfkörper wirksam vermieden. *r* und *i* sind Manometerrohre, *k* die in bekannter Weise angeordneten Mannlochdeckel. — Zur Verminderung der Schaumbildung kann auch directer Dampf in den mittleren Theil a_2 des Verdampfkörpers durch den Stutzen *f* eingeblasen werden. (Vgl. S. 791.)

Apparat zum Verdampfen von Flüssigkeiten von O. Franz und Deutsche Steinzeugwaarenfabrik (D. R. P. Nr. 89 025) besteht im Wesentlichen aus Gruppen von treppenartig aufsteigenden, zu einer Kegelform über einander geschichteten Tropfringen $a\,a_1$ (Fig. 225), sowie aus den die einzelnen Tropfringgruppen getrennt von einander haltenden Dreibeinen *b*. Jeder einzelne Tropfring besitzt oben eine Vertiefung, welche durch seitlich emporragende, wellenförmig ausgezackte Wände *c* begrenzt wird. Radial zulaufende Stangen *d* theilen die Vertiefungen wieder in kleinere Abtheilungen. Die Stege *d* selbst können beliebig geformt sein, d. h. entweder überall gleich breit oder in der Mitte verbreitert oder auch mit tellerförmigen Vertiefungen versehen sein. Auf der Unterseite jedes Tropfringes ist eine Tropfnase *e* angebracht. Der oberste kleinste Tropfring besitzt keine Stege *d*, er hat die Form eines Tellers mit ausgebuchtetem Rande und ist in der Mitte mit einem Loch *f* versehen. Die einzelnen Tropfringe ruhen unter sich jeder mit seinen drei an der unteren Seite befindlichen Füsschen *g* auf dem oberen inneren Rand des nächstliegenden grösseren Tropfringes auf. Der äusserste und grösste Tropfring a_1 ruht mit seinen Füssen *g* auf dem gleich grossen Ring *a* mit den hohen Dreibeinen *b* auf. Die Unterseite des Ringes *a* besitzt die gleichen Nasen *e*, wie der auf ihm ruhende Tropfring a_1. Die Füsse *b* stehen auf dem äussersten grössten Tropfring a_1 der zunächst folgenden, ebenso wie die oben gestaltete Tropfringgruppe *B*. Die Tropfringe von gleicher Grösse liegen den Gruppen nach senkrecht unter einander, und zwar derart, dass die Tropfnasen *e* des oberen Tropfringes senkrecht über der Mitte der Stege *d* des untersten gleich grossen Tropfringes der nächstfolgenden Tropfringgruppe zu liegen kommen. — Die zu vermengende oder zu verdampfende Flüssigkeit wird durch eine oberhalb der obersten Tropfringgruppe angeordnete Zuführungs- und Vertheilungsvorrichtung *z* derart in die Vertiefungen der einzelnen Ringe der obersten Gruppe befördert, dass sie in den durch die Stege geschiedenen Abtheilungen gleichmässig vertheilt ist. Dort hält sich dieselbe so lange auf, bis sie durch Hinzutreten der ständig nachdrängenden Flüssigkeit daraus verdrängt wird und, über die ausgezackten Wände *c* nach der Unterseite des Tropfringes laufend, sich dort naturgemäss an die Tropfnase *e* anhängt, von der sie auf den Steg *d* des der darunterliegen-

Fig. 225.



den Gruppe angehörigen entsprechenden Ringes tropft. Der Tropfen fällt auf die Mitte der Stege *d* auf und zertheilt sich von da aus in die umliegenden Abtheilungen der Vertiefungen der Tropfringe, aus welchen die Flüssigkeit dann wieder in derselben Weise nach dem nächsten Ring der nächstfolgenden Tropfringgruppe gelangt und so fort durch den ganzen Apparat hindurch.

Abdampfvorrichtung von J. Hawley (D. R. P. Nr. 89349). Mehrere rotirende, doppelmantelige Dampfcylinder, mit welchen die abzudampfende Flüssigkeit an dem inneren und äusseren Mantel in Berührung steht, sind in der Pfanne angeordnet. In den Dampfcylindern rotiren Transportschnecken unabhängig von den Dampfcylindern in entgegengesetzter Richtung oder stehen still, so dass dieselben in Verbindung mit an der Aussenseite der Cylinder angeordneten Schabern die sich in oder auf den Cylindern niederschlagenden Stoffe von den Cylindern entfernen.

Apparat zum Destilliren ununterbrochen zugeführter Flüssigkeiten unter Zuhilfenahme eines zum Transportiren der Dämpfe dienenden indifferenten Gases von Clark & Cp. (D. R. P. Nr. 82391) ist gekennzeichnet durch zwei mittels Rohrleitung und eingeschalteter Pumpe in Verbindung stehende Kessel, von denen der erstere mit von aussen beheizten, geneigt liegenden Rohren ausgerüstet ist, durch welche die zu destillirende Flüssigkeit dem durchgesaugten, vorgewärmten Gase entgegenfliesst, und von denen ein Theil zur Vorwärmung dieses Gases dienen kann, während der letztere, als Condensator dienende, in gleicher Weise mit Röhren ausgestattet ist, die von aussen aber gekühlt werden, so dass in ihnen die vom kreisenden Gasstrom mitgeführten Dämpfe zu Flüssigkeit condensirt werden.

Destillationsapparat von N. Yagn und S. Bessonoff (D. R. P. Nr. 86939) ist zusammengesetzt aus einer Anzahl derart hintereinander geschalteter Körper, dass die in jedem vorhergehenden erzeugten Dämpfe das Heizmittel für den folgenden bilden, so dass jeder vordere Körper behufs Steigerung der in ihm herrschenden Spannung bez. Temperatur sein Condensationswasser in eine Ableitung, bez. in die seinen Dampf dem folgenden Körper zuführende Leitung durch einen Hahn übertreten lässt, der so eingestellt ist, dass er nur das Condensationswasser austreten lässt.

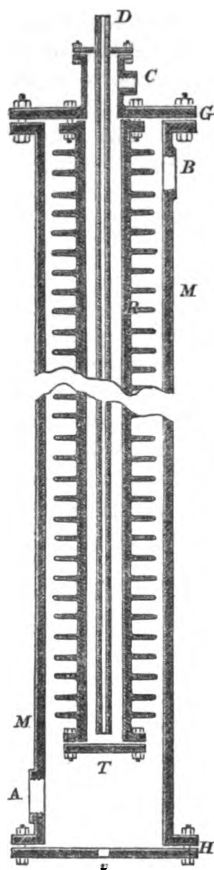
Wärmeaustauschvorrichtung von A. B. Reck (D. R. P. Nr. 87294) ist mit sich drehenden und mit feststehenden Gefässen versehen.

Beim Destillationsapparat mit conischer Kühlhaube und daran anschliessender, von aussen gekühlter Tropfrinne von Ch. Dicker (D. R. P. Nr. 84625) ist der die Rinne umschliessende Kühlraum von dem Kühlraum der Haube derart durch eine Scheidewand getrennt, dass das Kühlmittel zunächst die Tropfrinne umströmt und dann erst in den Haubenkühlraum tritt.

Kühl- und Heizvorrichtung für den Fabrikgebrauch. Nach J. Walter (Chem. Ind. 1896, Sonderabdr.) hängt das Rippenrohr

R (Fig. 226) in dem weiteren, je nachdem aus Gusseisen, Schmiedeisen oder dünnem Kupfer gefertigten Rohre *M* und ist mit diesem durch die Flantschenscheibe *G* fest verbunden. Unten wird *R* durch die Scheibe *T* abgeschlossen, die mit drei seitlichen Vorsprüngen versehen ist, welche möglichst nahe an die innere Wandung von *M* reichen und zur Unterstützung von *R* beim Umlegen des Ganzen dienen. *G* ist gegen *R* abgedichtet, das in *G* geschraubte *T*-Stück also mit *R* in directer, dichter Verbindung; *A* und *B* sind mit Gewinde versehene Oeffnungen im Mantelrohre *R*. Das innere Rohr *D* dient je nachdem zur Aus- oder Einströmung, es kann nöthigenfalls noch mit einem Lacküberzug, einem Gummischlauch oder dergl. schlechten Leiter überzogen sein, damit kein unbeabsichtigter Wärmeaustausch auf seiner Länge stattfindet. Diese Vorrichtung dient zunächst als Rückflusskühler; geschieht dies bei Kesseln, welche nicht oft geöffnet werden müssen, so setzt man das Ganze, unter Weglassung der unteren Abschlussscheibe *H*, direct auf den Deckel, oder, wenn dies nicht angeht, auf einen weiten, nach aufwärts gerichteten Kesselstutzen. Ist das Eine oder Andere nicht möglich, so stellt man diesen Kühler neben den Kessel, schliesst *M* durch *H* und verbindet *A* durch Rohre mit dem Dampfraume; der Rücklauf der condensirten Flüssigkeit erfolgt dann auch durch *A* oder durch ein bei *v* angesetztes dünnes Rohr. — Die Vorrichtung kann in entsprechender Weise auch als Rectificationsapparat verwendet werden, sowie als Flüssigkeitskühler. Wo es nicht darauf ankommt, dass das Destillat kalt abläuft, oder wo dies nicht einmal erwünscht und zulässig ist (wie bei fest werdenden Destillationsproducten: Naphtol, Diphenylamin u. s. w.) eignet sich diese Form auch als gewöhnlicher Kühler, indem man die Dämpfe bei *B* einführt, während der Auslauf durch einen in *A* oder *H* geschraubten Bogen erfolgt. Muss das Destillat hingegen kalt sein, so ist dies, da dasselbe eben nicht lange genug mit der abkühlenden Fläche in Berührung bleibt, dadurch zu erreichen, dass man es noch den Flüssigkeitskühler durchstreichen lässt; das Kühlwasser leitet man dabei zunächst in letzteren und aus diesem in den eigentlichen Kühler. — Die gleiche Vorrichtung kann in manchen Fällen auch mit guten Erfolg zum Heizen benutzt werden; hierbei stellt man sie am Besten umgekehrt auf, *H* oben, *G* unten auf einen starken Dreifuss oder mit an *G* ge-

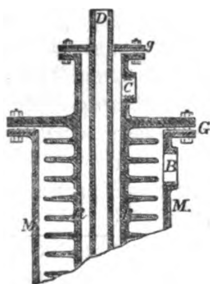
Fig. 226.



schraubten Füssen, Dampf wird durch D eingeleitet und C mit dem Condensationswasserableiter verbunden. Wird nun an B die Leitung der comprimirten Luft angeschlossen, so strömt solche bei A erwärmt aus und lässt sich für verschiedene Zwecke benutzen; bei mittlerer Durchgangsgeschwindigkeit bleibt ihre Temperatur nur um 20° gegenüber jener des zum Heizen benutzten Dampfes zurück. Wird statt der Luft in gleicher Weise Dampf, oder auch Abdampf, durchgeleitet, so erhält man diesen beim Verlassen völlig und sicher trocken. — Eine andere Verwendung ist die als Dampferzeuger unter Benutzung von Dampf. Zur Reinigung oder zur Trennung von anderen Producten wird das Abtreiben mit Wasserdampf bekanntlich häufig in der Industrie benutzt; nach Abscheidung des Destillates vom Wasser bleiben in letzterem gewöhnlich noch Theile des ersteren gelöst, um nun diese nicht zu verlieren, benutzt man solche Abwässer gewöhnlich wieder zum Speisen besonderer Dampfkessel, welche den Dampf für genannte Dampfdestillation liefern. Aber nur da, wo es sich um verhältnissmässig grosse Mengen handelt, wie bei der Fabrikation der Anilinöle u. dgl., kann dieses Princip vortheilhaft durchgeführt werden. Als secundären Dampfentwickler benutzt man diesen Apparat, umgekehrt aufgestellt. Das von der vorhergehenden Destillation herrührende Wasser wird in einen Drucktopf abgelassen und von da mit gepresster Luft oder mit Dampf in etwa $^1/_3$ Höhe durch eine Bohrung in M gegen das Rippenrohr gespritzt. Mittels eines Regulirhahnes mit centraler Spindel, wie bei manchen Strahlapparaten kann man die Dampfentwickelung regeln; je mehr man einspritzt desto mehr verdampft. In gleicher Weise hat man damit auch die Spannung des erzeugten Dampfes in der Hand und ist diese nur von dem Drucke des Heizdampfes und jenem der Pressluft abhängig; letzteren kann man sich sehr, ersteren auf $1^1/_2$ bis 2 Atm. nähern. Braucht der auf diese Art erzeugte Dampf einen höheren Druck nicht zu haben, so kann das Zufliessen auch blos aus einem Reservoir oder direct von dem höher stehenden Scheidungsgefässe aus erfolgen. — Eine weitere Anwendbarkeit der Vorrichtung bietet sich zum Erwärmen von Wasser oder anderen Flüssigkeiten, die auch unter Druck stehen können, durch Abdampf. Um den Durchgangsquerschnitt nicht mehr als eben nothwendig zu verkleinern, wird D aus dünnem Kupferrohr hergestellt; der Abdampf tritt durch D ein, bei C aus, umgekehrte Stellung des Ganzen auch hier wieder vorausgesetzt. Die lichte Oeffnung der gewöhnlichen Rippenrohre sowie deren Heizfläche erlauben eine solche Verwendung freilich nur um den Abdampf kleiner Maschinen, bis zu etwa 6 Pf., nutzbar zu machen, da wo eine centrale Abdampfbenutzungsleitung nicht gerade in der Nähe der betreffenden Arbeitsstelle oder überhaupt nicht vorhanden ist. Abdampf in solchen geringeren Mengen hat man von kleinen Dampfmaschinen, Centrifugen, Dampfpumpen u. dgl.; statt solchen in die Luft zu lassen, ist es bei den geringen Installationskosten einer derartigen Einrichtung besser, auch ihn zu benutzen, um damit warmes Wasser, das man ja immer braucht, zu machen oder

Flüssigkeiten damit vorzuwärmen, wie z. B. die zur Verdampfung bestimmten Abwässer. — In der gleichen Anordnung, wie zum Verdampfen von Destillationswässern, lässt sich der Apparat auch zur continuirlichen Trennung einer flüchtigen Substanz: Sprit, Benzol u. dgl. von einer gelösten, schwer oder nicht flüchtigen, die aber in der Wärme flüssig bleibt, benutzen. Der Ablauf des nicht verdampfenden Theiles erfolgt durch ein im Innern oder aussen angebrachtes, einen Syphonabschluss bildendes Rohr, so, dass unten immer eine Substanzschicht von etwa $^1/_4$ der Höhe bleiben muss, während das Einspritzen in etwa halber Höhe erfolgt. Ein Ueberschäumen kommt bei richtiger Regelung selbst bei den am schwersten zu handhabenden Gemischen nicht vor, da die Schaumblasen am heissen Obertheil zerplatzen. In ganz ähnlicher Weise kann damit auch der Aether aus alkalischen Abwässern wiedergewonnen werden, der bei Aetherextractionen in diesen gelöst bleibt. — Als Rippenrohre benutzt man solche, wie sie eben zu erhalten sind, je nach dem Zweck von 1 bis 2 m Länge und einem lichten Durchmesser von 7 bis 20 cm. Wenn ein Rippenrohrfabrikant solche Rohre mit einem Kopfende auf den Markt brächte, wie es in Fig. 227 dargestellt ist, also die grössere Flantsche *G* sowie auch das *T*-Stück angegossen, so würde sich die Zusammenstellung der Vorrichtung sehr vereinfachen. Das Mantelrohr wählt man so, dass nur ein Spielraum von etwa 5 mm zwischen ihm und den Rippen um und umbleibt; wären Rippenrohre mit spiralförmig verlaufenden Rippen, 1, 2 oder 3 parallelen Gängen, erhältlich, dann könnte man diesen Abstand noch weiter verringern.

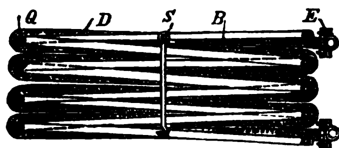
Fig. 227.



Filter. Nach F. H. Eydman (D. R. P. Nr. 87482) erhalten die einzelnen, den Filterkörper durchziehenden beliebig geformten Kanäle bei ihrer Aufeinanderfolge entsprechend der Abnahme des sie durchströmenden Flüssigkeitsvolumens allmählich sich verringernde Querschnittsformen.

Zusammenfaltbares Flächenfilter. Nach F. Pich und Ehrenberg & Cp. (D. R. P. Nr. 84705) wird ein sehr langer Filtrirsack über eine Einlage aus Drahtgeflecht *D* (Fig. 228) gezogen und um die Querstangen *Q* eines Gelenkrahmens, welcher aus diesen und gelenkig mit einander verbundenen Seitenschienen *B* besteht, in der Weise herumgelegt, dass er sich beim Zusammenschieben des Gelenkrahmens zickzackförmig zusammenfaltet, worauf er durch Einhaken einer Schlussstange *S* festgelegt wird. Die Enden des Filtersackes sind zwischen den Flantschen

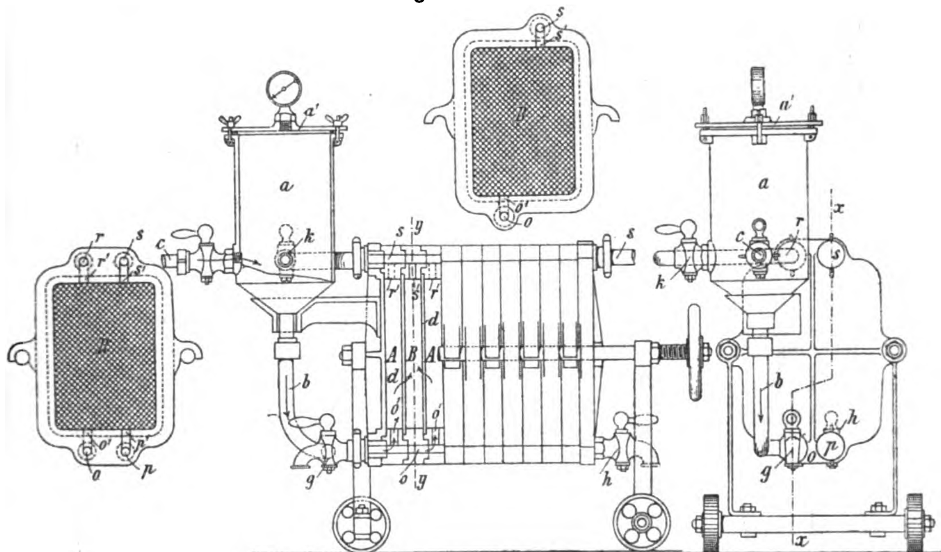
Fig. 228.



röhrenförmiger Endstücke E eingeklemmt, durch welche die zu reinigende Flüssigkeit zu- bezw. abfliesst.

Die Filterpresse von A. C. Schaper (Oesterr. Zucker. 1896, 1017) besteht in der Anordnung eines Windkessels a (Fig. 229 bis 232) auf einem zur Einführung der trüben Flüssigkeit und zur Einführung der das anzuschwemmende Filtrirmaterial vertheilt enthaltenden Flüssig-

Fig. 229 bis 232.

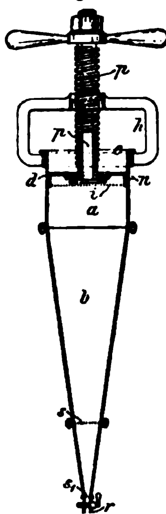


keit dienenden Rohr b, welches andererseits mit dem Eintrittskanal o der Presse in Verbindung steht. In den Windkessel, welcher mit einem abnehmbaren Deckel a^1 versehen ist, um als Fülltrichter zu dienen, mündet unten das von einer Pumpe kommende Speiserohr c. Sobald das Filtrirmaterial sich auf die Gewebeplatten d, welche die Trübkammern A von den Reinkammern B trennen, abgesetzt hat, wird der Deckel a^1 verschlossen und die zu filtrirende Flüssigkeit fördernde Pumpe angesetzt; letztere ist in der Zeichnung fortgelassen, da sie von irgend einer geeigneten Construction sein kann. Der Windkessel a verhütet dann, dass Stösse und Unregelmässigkeiten bei der Zuführung der Flüssigkeit in die Presse schädlichen Einfluss auf die Filtrirflächen ausüben können und sichert daher das völlige Intactbleiben der letzteren. — Die zu filtrirende Flüssigkeit steigt durch die Kanäle o bez. o^1 in die Kammern A, durchdringt die Filtrirplatten und fliesst durch Kanäle $s^1 s$ ab. r ist ein am Ende geschlossener Luftkanal, der bei k abschliessbar mit dem Windkessel a in Verbindung gesetzt werden kann und durch Abzweigungen r^1 mit den Trübkammern A verbunden ist, während p mit seinen Abzweigungen p^1 zum Abfluss für die filtrirte Flüssigkeit dient. — Ist keine

Flüssigkeit mehr nachzupumpen, so kann nach Oeffnung des Hahnes *k* und Abschluss des Kanales *s* am Austrittsende, sowie Abschluss des Hahnes *g* am Eintrittsende des Kanales *o*, durch Einpumpen von Luft durch den Kanal rr^1, die dann durch pp^1 austretende Flüssigkeit filtrirt abgedrückt werden, indem der Luftdruck die trübe Flüssigkeit in den Kammern *A* durch die Filtrirschichten in die Reinkammern *B* hinüberdrückt, ohne die Filtrirschichten zu zerreissen oder zu beschädigen. Soll der letztere in den Kammern *A* und *B* befindliche Rest gesondert abgezogen werden, kann man nach Oeffnung der Luftkanäle *r* und *s* die reine Flüssigkeit aus dem Rahmen *B* durch den Dreiweghahn *g* und die trübe Flüssigkeit aus dem Rahmen *A*. durch Hahn *k* abfliessen lassen.

Der Extractionsapparat von J. Jäckel (D. R. P. Nr. 88 337) besteht aus dem kegelförmigen Gefässe *b* (Fig. 233), welchem ein zur Führung des als Presskolben dienenden Deckels bestimmter Rand aufgesetzt ist. Das Gefäss *b* mündet in ein absperrbares Rohr *r*. Zunächst diesem Rohre sind im Gefässe *b* zwei Siebe *s* und s_1 angeordnet, welche das Verstopfen des sich conisch verengenden Abschlusses verhindern sollen. Das Sieb *s* kann zwecks bequemerer Reinigung des Gefässes entfernt werden. Der gleich einem Presskolben wirkende, von der flachgängigen Schraubenspindel *p* bethätigte Deckel *d* besitzt einen genau in den cylindrischen Rand *a* des Gefässes *b* passenden abwärts gebogenen Rand *n*, an welchem das Sieb *i* befestigt ist. Der Deckel *d* ist central durchbohrt; diese Durchbohrung communicirt abdichtend mit der achsialen Ausnehmung der Spindel *p*. Der Presshelm *h* ist bügelförmig und trägt mit seinen nach abwärts gebogenen Armen das Extractionsgefäss. Die auszuziehende Substanz wird in das Gefäss *b* gefüllt, so dass sie bis in den cylindrischen Rand *a* hineinreicht. Hierauf wird die Substanz zwischen den Sieben *s* und s_1 so weit als nöthig zusammengepresst.

Fig. 233.



Vorrichtung an Destillations- und Absorptionscolonnen zum Freihalten der Ueberfallrohre von Krusten, Schlamm u. dgl., nach H. Hirzel (D. R. P. Nr. 88 953) ist gekennzeichnet dadurch, dass in der Achse der Ueberfallrohre um erstere drehbare Schaber mit glockenförmigen, über den nabenartig ausgebildeten, die Drehachse umfassenden Theil des Tellers gestülpten Flüssigkeitsverschluss in der Weise angeordnet werden, dass ohne Störung der Wirkungsweise des Colonnenapparates die Durchtrittsöffnungen für die Flüssigkeiten und Gase bez. Dämpfe durch die rotirenden oder schwingenden Flügel und Arme des Schabers bei entsprechender Bewegung desselben freigehalten werden.

Das Misch- und Rührwerk der Zöptauer und Stefanauer Bergbau- und Eisenhütten-Gewerkschaft (D. R. P. Nr. 86 502) kann sowohl zum Mischen von Flüssigkeiten mit einander, als auch zum Mischen einer Flüssigkeit mit pulverförmigen festen Körpern oder mit Gasen oder mit beiden zugleich dienen. Es wird hervorgehoben, dass die vor einem beiderseits offenen Cylinder rotirenden Rührarme aus je zwei abwechselnd in entgegengesetzter Richtung gekrümmten, schraubenförmigen Schaufeln bestehen, welche bei der Drehung der Rührarme der Flüssigkeit entgegengesetzt gerichtete, zur Rührwelle parallele Bewegungen ertheilen. — In einem Gefässe *A* (Fig. 234 bis 237) rotirt eine Welle *B* mit an ihr befestigten Rührarmen. Diese Arme rotiren vor einem beiderseits offenen Cylinder *F*, welcher als Stromleitungsmantel

Fig. 234.

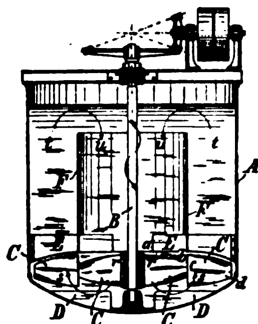


Fig. 235.

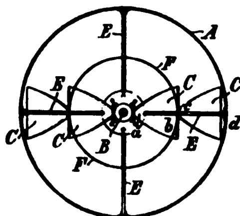
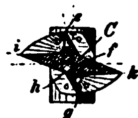


Fig. 236.



Fig. 237.

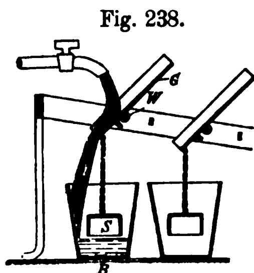


dient und bewirkt, dass sich der ganze Inhalt der Mischung in Bewegung setzt. Prellwände *D E* hindern die Flüssigkeit oder Mischung, mit annähernd derselben Geschwindigkeit zu rotiren wie die Rührarme selbst. Die Rührarme sind dazu bestimmt, der im Gefässe befindlichen Flüssigkeit oder Mischung parallel zur Achse *B* gerichtete Bewegungen in den zwei einander entgegengesetzten Richtungen zu ertheilen. Jeder Rührarm besteht zu diesem Zwecke aus zwei in der Art der Schiffsschraube geformten Elementen *C*, die am treffendsten als linksgängige und rechtsgängige Schrauben zu bezeichnen sind. Bei ihrer Bewegung ertheilen sonach beide Elemente Bewegungsimpulse parallel zur Achse, jedoch das eine in entgegengesetzter Richtung wie das andere. Bei dem in der Zeichnung dargestellten Falle erstreckt sich das eine Element von *a* bis *b*, das andere von *c* bis *d*. Ein Schnitt durch die Rührschaufel bei *a* zeigt die Form *efgh*, bei *b* die Form *ifkk*; ein Schnitt durch die Rührschaufel bei *c* zeigt die Form *lmno*, bei *d* die Form *pmqo*. In der dargestellten Ausführung, welche den Stromleitungsmantel *F* über den Berührungsstellen zweier entgegengesetzt gekrümmten Elemente angeordnet zeigt, bewirkt das innere Element eines jeden Rührflügels ein Abwärtstreiben der Mischung, jedes äussere Element einen Emportrieb derselben. Die Flüssigkeit und die in ihr etwa schwebenden Theilchen fester Körper

nehmen also der Hauptsache nach die Bewegung nach den Pfeilen *r s* an, steigen ausserhalb des Mantels *F* nach oben, folgen dann der Richtung der Pfeile *t u*, um neben der Welle herabzusinken und wieder bis *r* zu gelangen.

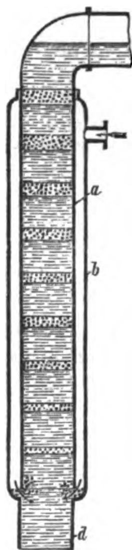
Vorrichtung zur selbstthätigen, bemessenen Füllung von Gefässen mit flüssigen oder fliessenden Stoffen. Nach F. Rossbach-Rousset (D. R. P. Nr. 88492) ändert durch das Anwachsen der einlaufenden Flüssigkeit in dem Gefässe *B* (Fig. 238) ein über diesem um eine Welle *W* drehbares Gerinne *G*, welches durch einen in das Gefäss *B* hineinhängenden Schwimmer *S* in einer zur Füllung des Gefässes *B* passenden Lage gehalten wird, in Folge Steigens des Schwimmers *S* seine Lage, so dass die Flüssigkeitszufuhr von dem Gefässe *B* abgeleitet wird.

Fig. 238.



Vorrichtung zum Heben von Wasser mittels Pressluft von P. Schulz (D. R. P. Nr. 89417). Das Förderrohr *a* (Fig. 239) ist central in dem Pressluftrohre *b* angeordnet, dessen unteres Ende *d* sich in der Dimension des Förderrohres fortsetzt derart, dass die Pressluft seitlich in genau dem Einströmen des Wassers entsprechenden Mengen zugeführt wird, wobei die Reibung des Wassers an den Rohrwandungen durch die Luftbläschen vermindert und durch die Bildung von Luftkissen bezw. von Luftkolben, sowie die Expansionsfähigkeit der letzteren der Auftrieb des Wassers schnell bewirkt wird.

Fig. 239.



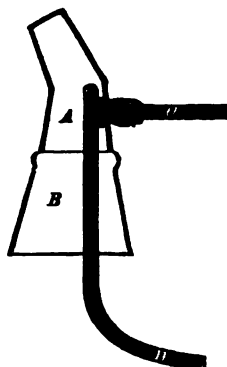
Metallgefässe gegen die Einwirkung von Säuren und anderen ätzenden Flüssigkeiten zu schützen. Das Verfahren von A. Sinding-Larsen (D. R. P. Nr. 82876) stützt sich auf die Annahme, dass die chemische Einwirkung zweier Stoffe auf einander von der elektrischen Spannung abhängig ist. Falls eine Säure z. B. bei normalen Verhältnissen ohne Einfluss auf ein Metall ist, wird bei einer Aenderung der Spannungsverhältnisse das Metall von der Säure gelöst werden können. Das Verfahren wird dementsprechend in der Weise ausgeführt, dass man das metallene Gefäss in einen Stromkreis einschaltet, dessen anderer Pol aus einer in die Flüssigkeit eingehängten leitenden Substanz besteht und den Strom so regelt, dass die ätzende Wirkung der Flüssigkeit auf die Metallwände des Gefässes aufgehoben wird. Es muss besonders hervorgehoben werden, dass der Strom genau regulirt werden muss, weil sonst eine nicht beabsichtigte unvortheilhafte Zersetzungswirkung eintreten kann. — Das Verfahren ist an einem stählernen Sulfitcellulosekocher erprobt. Als Elektrode wurde

eine Bleistange benutzt; der Dampfdruck im Kocher war 5 k auf 1 qcm. Es wurde eine Stromdichte von 4 Ampère auf 1 qm und eine Spannung von 5 Volt benutzt. Die gewonnene Cellulose war nicht vom Eisen gefärbt, was sonst immer der Fall ist, wenn in der Bleiauskleidung der kleinste Fehler vorhanden ist. Dieses Verfahren soll ausser für Cellulosekocher auch für Gefässe zur Eindampfung von Säuren und Aetzalkalilaugen, sowie für alle anderen in der chemischen Industrie vorkommenden ähnlichen Fälle verwendet werden. (Vgl. Ferd. Fischer: Chemische Technologie des Wassers. Braunschweig 1878, S. 224.)

Verschluss für Säuregefässe. Nach Stadler (Z. angew. 1896, *473) setzt man in die kegelförmige Durchbohrung der Stopfen ein beiderseits offenes Glasrohr ein, durch welches Luft und sich entwickelnde Gase entweichen können. Da die Erwärmung und Gasentwickelung nur allmählich eintritt, so kann die Rohröffnung so klein genommen werden, dass eine Verunreinigung durch einfallenden Staub oder ein Verschütten oder Herausspritzen des Balloninhaltes ausgeschlossen ist. Nachdem der Stopfen mit passendem Kitt dicht auf den Ballonhals aufgesetzt ist, wird das Röhrchen in die kegelförmige Oeffnung hineingesteckt. Der ganze Stopfen wird wie gewöhnlich mit feuchtem Thon umhüllt und mit einem Lappen umbunden, durch den das Röhrchen herausragt. Ein Durchfallen des Röhrchens in den Ballon ist unmöglich, da die kegelförmige Durchbohrung des Stopfens enger als der äussere Durchmesser des Röhrchens ist.

Abfüllapparat für Säureballons besteht nach M. Eichtersheimer aus einem gegen Säuren wie Laugen widerstandsfähigen Weichgummihals *B* (Fig. 240), an welchem das aus Hartgummi gefertigte eigentliche Ausgussrohr *A* angepasst ist. An letzterem ist nun innen eine Röhre befestigt, welche durch einen seitlichen Austritt und durch ihre nach oben zu passend gebogene Form die Verbindung des im Ballon abgesperrten Luftraumes mit der äusseren Luft während des Ausgiessens des Ballons aufrecht erhält, wodurch eine völlig ruhige Entleerung gewährleistet wird. Beim Gebrauch wird die gebogene Röhre in den Ballon eingeführt und sodann der Apparat mittels der Weichgummikappe *B* auf den Ballonhals gestülpt.

Fig. 240.



Freiberger Muffel-Probirofen. Die Muldener Thonwaarenfabrik zu Muldenhütten bei Freiberg liefert sehr feuerfeste, stark in Eisen gebundene Muffelöfen in drei Theilen, dem Untertheile *A* (Fig. 241 u. 242, S. 1154) mit Aschenfall *a* und Rost *b*, dem Mitteltheile *B* mit Muffel *c* und Feuergewölbe *d* und dem Obertheile *C* mit feuerfester Masse ausgekleidetem Abzugsrohre *e*. Zum Obertheile *C* führt eine mit Vorsetzer *f* ver-

sehene Oeffnung. Durch einen mit Thonstöpsel verschliessbaren Kanal *g* in demselben lässt sich Haken *h* zur Bewegung des Zugschiebers *i* einführen. Die mit Muffelvorsetzer *k* zu schliessende Muffel *c* ruht auf seitlich einschiebbaren feuerfesten Thonbalken *l* und lässt sich beim Aus-

Fig. 241.

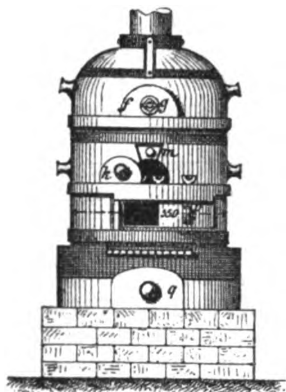
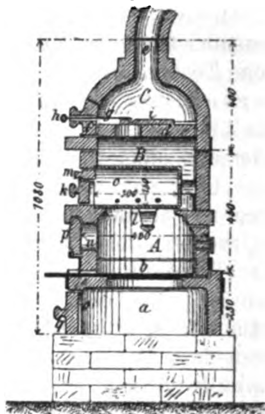


Fig. 242.



wechseln ohne Abheben des Feuergewölbes nach Rostöffnen durch den Aschenfall herausnehmen, indem man den Ofen auf nach vorn offenes halbkreisförmiges Mauerwerk stellt, wobei auch die durch den Rost fallende Asche in einen untergestellten Wagen gelangt. Ueber dem grösseren Muffelvorsetzer *k* befindet sich noch ein kleinerer *m*, welcher herausgenommen wird, wenn ein höherer Tiegel in die Muffel eingesetzt werden soll. Sowohl die Schürung *n*, als auch die zum Aschenfall führende Oeffnung *o* sind mit Vorsetzern, bezw. *p* und *q* zu schliessen. Als Brennstoff sind Holz, Braunkohle (stündlich 8,5 k), Steinkohle (6,5 k) und Koks (4,5 k) verwendbar und lässt sich die Temperatur in der Muffel auf Weissglut steigern.

Bunsenbrenner von K. Dierbach (Z. angew. 1896, 233), dessen Flamme gleich dem Wasserstrahl einer Feuerspritze nach allen Richtungen im Raume hingebracht werden kann, besteht aus einem rechtwinklig gebogenen Mischungsrohr *a* (Fig. 243) für Gas und Luft, dessen längerer Schenkel *c* von einem mit Schraube versehenen Ringe *d* so gehalten wird, dass er in dem Ringe drehbar und verschiebbar ist. Dann ist der Ring *d* drehbar um die Achse eines auf dem tellerförmigen Fusse *a* aufgesetzten Gelenkes *b*, so dass durch diese dreifache Beweglichkeit dem Knierohr jede gewünschte Lage gegeben werden kann. Um nun die Verkürzung des Brenners zu erreichen, kann mit Hilfe eines abschraubbaren Schlauchverbindungsstückes das Gasgemisch in beiden Richtungen durch des Knierohr geleitet werden. Tritt das Gas zu dem längeren Schenkel ein (Fig. 243), so bekommt der Brenner eine Stellung, in welcher

er unter selbst ganz niedrig stehende Apparate hinuntergeschoben werden kann. Strömt es dagegen zu dem kürzeren Schenkel ein, so ist z. B. die Stellung eines gewöhnlichen Brenners wie Fig. 244. Fig. 245 end-

Fig. 243.

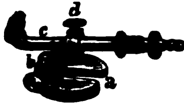


Fig. 244.

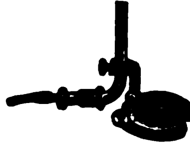


Fig. 245.



lich zeigt eine schräge Einstellung, welche ein seitliches Anheizen gestattet.

Laboratoriumapparate empfehlen Kähler & Martini (Z. angew. 1896, 195). 1. Apparate zu Schmelzpunktbestimmungen. Es ist sehr bequem und praktisch, im Laboratorium einen besonders zu Schmelzpunktbestimmungen stets fertigen Apparat zur Verfügung zu haben. C. A. Bischoff liess zu diesem Zweck den Apparat Fig. 246 anfertigen, der sich seit längerer Zeit bewährt hat. Das Stativ hat eine feste eiserne Platte und einen Aluminiumstab, zwei Aluminiumdoppelringe und einen Doppelbrenner, ebenfalls aus Aluminium. Die Schmelzpunktkölbchen werden durch die Ringe sicher gehalten und ruhen auf Asbestdrahtnetzen. Das eine Kölbchen wird mit Wasser, das andere mit Olivenöl gefüllt. Die Apparate können für niedrig- (Wasser) und hochschmelzende (Olivenöl) Substanzen gebraucht werden und sind immer zum Gebrauche fertig.

Fig. 246.



2. Apparate zum Chloriren und Bromiren an der Sonne. Schramm bedient sich seit einiger Zeit der Erlenmeyer-Kochflaschen, weil in diesen die Sonnenstrahlen die Glaswände ziemlich senkrecht treffen und viel weniger zerstreut werden als beim Gebrauch runder Kochflaschen. Praktisch bewähren sich diese ganz aus Glas hergestellten Apparate, da die Berührung von Chlor und Brom mit dem Kork und die dadurch verursachte Verunreinigung der Substanz vermieden wird. Auch das nachherige Abwägen des Apparates beim Chloriren bis zum berechneten Gewichte kann schärfer vorgenommen werden. Der Apparat zum Chloriren (Fig. 247, S. 1156) hat die Form einer Stickstoffbestimmungsröhre nach Volhard (bei den gewöhnlichen Erlenmeyer-Kochflaschen

sind die Wände zu senkrecht und deshalb zu schief gegen die Sonnenstrahlen). Die Chlorzuleitungsröhre *a*, fast bis zum Boden des Gefässes reichend, und die Chlorwasserstoffableitungsröhre *b* sind Kugelröhren, die Kugel *a* ist etwas grösser als *b*, *a* bietet der bei etwaigem Nachlass der Chlorentwickelung zurücksteigenden Flüssigkeit etwas Raum zum Aufsammeln, bevor neue Mengen Cl zugeleitet werden oder bevor man die Zuleitung absperrt. Kugel *b* dient als Condensor für die durch HCl mitgerissenen Dämpfe der Substanz. Apparat zum Bromiren (Fig. 248) hat einen zur Aufnahme von Brom bestimmten Tropftrichter, der in den Hals des Gefässes gut eingeschliffen ist. Das Rohr reicht nicht bis zum Boden, sondern endigt etwa in $^1/_3$ der Höhe des Gefässes, um die herabfallenden Bromtropfen beobachten zu können.

Fig. 247.

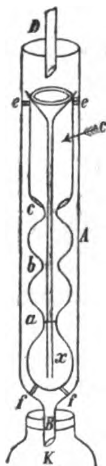


Fig. 248.



Extractionsapparat von L. van Rijn (Ber. deutsch. 1896, 2387). Man extrahirt bei einer Temperatur, welche dem Siedepunkte der extrahirenden Flüssigkeit (Aether, Benzol u. s. w.) sehr nahe liegt. Der Apparat ist leicht zu reinigen und so eingerichtet, dass man für die Extraction einer Flüssigkeit die Wägung umgehen kann; an deren Stelle tritt eine einfache Messung. Der Apparat besteht aus einem weiten Glasrohr *A* (Fig. 249), welches unten in ein schmäleres Röhrchen *B* endet, einem Rohre *C*, welches bei *a*, *b* und *c* eingeengt ist und ausserdem bei *c* vier gleich grosse Löcher hat. Auf der Verengung bei *a* befindet sich ein Theilstrich, der von dem unteren Raum genau 20 cc abtheilt; das Rohr *C* ruht mit angeschmolzenen Glasstücken bei *e* und *f* in dem Rohre *A*. In das Rohr *C* wird ein Trichterrohr aufgehängt, welches fast bis an den Boden von *C* reicht. — Die Flüssigkeit, welche extrahirt werden soll (Extractlösung, Milch u. s. w.), wird mittels einer Pipette oder durch das Trichterrohr in den Raum *x* gebracht. Die Aetherdämpfe, welche aus *K* aufsteigen, gehen durch *B*, erwärmen alsdann den Raum *x* und gehen weiter um *e* bis in den Kühler *D*. Die Aethertropfen fallen in das Trichterrohr, gehen durch die Flüssigkeit in *x*, sättigen sich dort mit Alkaloïd oder Fett und steigen neben dem Trichterrohr in die Höhe, um durch die Löcher bei *c* wieder in das Kölbchen *K* herunter zu fallen.

Fig. 249.



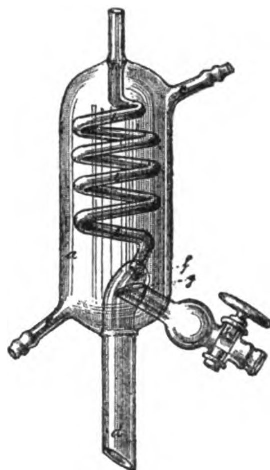
Normalsiederohr von G. W. A. Kahlbaum (Ber. deutsch. 1896, 71). Wie Fig. 250 zeigt, umschliesst das zum Kühler führende Rohr die Thermometerkugel; die aufsteigenden Dämpfe bilden also nicht

wie sonst zuerst den inneren und dann den äusseren Dampfmantel, sondern gerade umgekehrt. Bei solcher Anordnung können auch bei heftigem Kochen niemals Theilchen der siedenden Flüssigkeit an das Thermometer gelangen; das Princip des doppelten Dampfmantels ist voll gewahrt; da das innere Rohr frei hineinragt, ist eintretende Spannung mit ihren Folgen nicht zu befürchten, und endlich fliesst die mit dem Kork in Berührung gekommene Flüssigkeit an den äusseren Wandungen in den Siedekolben zurück und gelangt nicht in die Vorlage.

Fig. 250.



Fig. 251.



Zur Entwässerung hygroskopischer Stoffe empfehlen K. Zulkowski und E. Poda (Ber. österr. 1895, 92), das Wasser durch eine leicht flüchtige und indifferente Substanz, besonders Aethyl- oder Methylalkohol, zu ersetzen, die jedoch eine lösende, zum mindesten eine erweichende Wirkung auf die zu trocknende Masse ausüben muss. (Z. angew. 1896, *169.)

Rückflussdestillirapparat von Fresenius (Z. angew. 1896, 485). Dieser aus Glas gefertigte Kühler dient bei geschlossenem Hahn als Rückfluss-, bei geöffnetem Hahn als Destillationskühler und gestattet die aufeinanderfolgende Anwendung beider Kühler ohne Unterbrechung der Operation. Bei *d* (Fig. 251) tritt die in Dampf übergegangene Extractionsflüssigkeit in den Rückflusskühler, *e* ist das vielfach gewundene Condensationsrohr. Die Flüssigkeit kommt durch *e* zurück, füllt das Rohr *g* bis zum Hahn, läuft dann über und extrahirt von Neuem. Ist die Extraction beendet, so wird der Hahn *h* geöffnet, und die condensirte Flüssigkeit läuft aus dem Condensationsrohr direct in das Abflussrohr *g*, wo sie aufgefangen wird. Der extrahirte Körper kann in dem Extractionsgefäss sofort zur Trockene gebracht werden.

Fig. 252.



Kühlpipette (Fig. 252) von Friedrichs (Z. angew. 1896, 133) ist bestimmt, durch Ansaugen und Ausstossen von heissen Flüssigkeiten, eine raschere Abkühlung derselben zu bewirken und dürfte da von Nutzen sein, wo sich eine Ueberführung von heissen Lösungen in andere Gefässe, Filter u. s. w. nöthig macht. Auch zur Regelung der Temperatur flüssiger Substanzen behufs Bestimmung des spec. Gew. kann diese Pipette Dienste leisten.

Exsiccatoraufsatz von O. Reitmair (Z. angew. 1896, 613) besteht aus zwei Glasbirnen, in deren jeder ein nach unten verjüngtes Glasröhrchen eingeschmolzen ist. Das (nahe dem unteren zugeschmolzenen Ende mit einer seitlichen Oeffnung versehene) Glasrohr, welches in den Gummistopfen des Exsiccators eingepasst, die Verbindung mit der Aussenluft herstellen soll, trägt die beiden Glasbirnen. Jede Birne wird für den Gebrauch mit einer geringen Menge concentrirter Schwefelsäure beschickt. Das in der ersten Birne befindliche, in die concentrirte Schwefelsäure eintauchende Glasröhrchen gestattet der erwärmten Luft den Austritt, und durch das Röhrchen des zweiten Gefässes ist beim Erkalten der Exsiccatorluft der Aussenluft das Einströmen gestattet. Beistehende Zeichnung (Fig. 253) gibt den einfachen Apparat; die Füllung und Reinigung desselben erfolgt sehr bequem, und ist nur zu beachten, dass zur Beschickung recht wenig Schwefelsäure verwendet wird.

Consistenzmesser für Oele, Milch, Mehl u. dgl. von Weiss (D. R. P. Nr. 81 265). In ein Gefäss $A\,A_1$ (Fig. 254) wird eine runde Scheibe $a\,a_1$ eingesenkt, welche um die Achse $b\ c$ drehbar ist. Um den

Fig. 253.

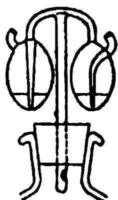
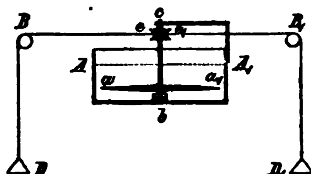


Fig. 254.



oberen, rollenförmigen Theil $e\ e^1$ der Achse wird ein Faden geschlungen, von dem das eine Ende über die Rolle B, das andere über die Rolle B^1 läuft. An den Fadenenden sind die Gewichte D bez. D^1 angebracht. Ist nun $D = D^1 = P$, so befindet sich das System in Ruhe; legt man aber auf die eine Seite, z. B D^1 ein Uebergewicht p auf, so senkt sich D^1, während D sich hebt, der Faden wickelt sich dabei an der Achse bei $e\ e^1$ ab, dieser, und mit ihr der Scheibe $a\ a^1$ eine Drehung ertheilend. Die Grösse des Widerstands habe, in Grammen ausgedrückt, den Werth w. Dieselbe hängt ab von der Umdrehungsgeschwindigkeit u der Scheibe, so dass man setzen kann $w = f(u)$. Ist $u = 0$, so ist auch $w = 0$. Die zu bewegenden Gewichte ergeben sich durch die Summe: $2P + p + w$, während die Bewegung bewirkt wird durch die Differenz zwischen dem Treibgewichte p und dem Widerstande w. Demgemäss gilt folgende Differentialgleichung:
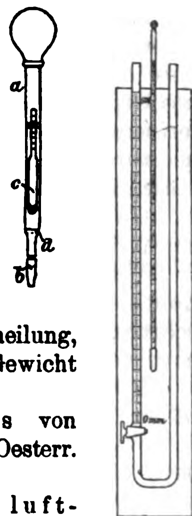
$$\frac{dv}{dt} = \frac{(p - w)\,g}{2P + p + w},$$

worin v die der Zeit t entsprechende Geschwindigkeit des sich senkenden Gewichtes D^1, dagegen g die Beschleunigung der Schwere bezeichnet.

Viscosimeter von v. Grober und Demichel (Rev. chim. ind. 1896, 67) besteht aus einem Gefäss, dessen obere Oeffnung mit einem Kork verschlossen ist, in welchen 2 Löcher eingebohrt sind. In einem derselben steckt ein Thermometer und im zweiten eine Röhre, die bis zum Boden des Behälters reicht und die Luftblasen eine nach der andern während der Dauer des Versuchs einströmen lässt. Die untere Oeffnung des Gefässes ist mit einem wagrechten Capillarrohr verbunden, das an der Verbindungsstelle mit einer Tubulatur versehen ist, durch welche die Verbindung mit einem der Arme eines Manometers hergestellt ist, welcher zwischen dem oberen Gefäss und dem Capillarrohr aufgestellt ist. Durch einen Hahn kann je nach Bedarf diese Verbindung geöffnet oder geschlossen werden. (Vgl. N. Rübenz. 1896, 222.)

Vorrichtung zur Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten, welche insbesondere für die Bestimmung der Dichte der Säure in transportablen Accumulatoren mit eng aneinander stehenden Platten bestimmt ist, besteht nach Ch. Pollak (D. R. P. Nr. 86243) aus einem in seinem oberen Theil *a* (Fig. 255) erweiterten Rohre *ab* und dem in dieser Erweiterung untergebrachten Aräometer. Man führt das untere Ende des Rohres in die Flüssigkeit ein und erzeugt am oberen Ende des Rohres so lange Saugwirkung, bis der erweiterte Rohrtheil *a* genügend gefüllt ist. Ein Querstäbchen *d* verhindert das Verschliessen der oberen Mündung des unteren Rohrtheiles *b* durch das Aräometer.

Fig. 255. Fig. 256.



Zur Bestimmung des spec. Gewichtes von Flüssigkeiten empfiehlt R. Zaloziecki (Z. angew. 1896, 552) ein U-Rohr (Fig. 256). Die Probe kommt in den Schenkel mit Theilung, eine Vergleichsflüssigkeit in den andern; das spec. Gewicht ergibt sich aus dem Höhenverhältnisse beider.

Bestimmung des spec. Gewichtes von Flüssigkeiten, Rüben u. dgl. nach J. Gallat (Oesterr. Zucker. 1896, *55).

Reduction der Wägungen auf den luftleeren Raum; F. Salomon (Z. angew. 1896, *529) gibt hierfür einen einfachen Apparat.

Wärmemessung. Einstellbare Anzeigevorrichtung für stählerne Quecksilberthermometer von O. Steinle (D. R. P. Nr. 78085). (Ref. besitzt ein stählernes Quecksilberthermometer, dessen Nullpunkt in 4 Jahren beim ruhigen Liegen im Sammlungsschrank um 48° gefallen ist. F.)

Das Thermometer von E. Grund (D. R. P. Nr. 82514) besteht aus einem Hohlkegel bez. aus einer Combination von Cylinder und Hohlkegel aus Glas, Porzellan oder dgl., an dessen innerer Fläche eine mit ihrem unteren Ende in dem Kegel befestigte Feder aus Metalldraht

in schraubenförmigen Windungen anliegt. Bei einer Temperaturänderung wird in Folge des Widerstandes, den die Feder wegen der Verschiedenheit der Ausdehnungscoëfficienten an dem Kegel findet, eine Drehung der Feder herbeigeführt, deren Grösse ein am oberen Ende der Feder angebrachter Zeiger anzeigt.

Nach den Zusatzpat. 87 202 besteht das Thermometer aus einer Porzellanplatte, auf welcher im Kreise Stifte angeordnet sind. Um letztere ist ein an seinem einen Ende mit der Platte oder einem der Stifte fest verbundener Metalldraht gelegt, der mit seinem anderen Ende mit einer von einer Torsions-Schraubenfeder beeinflussten Zeigerwelle in Verbindung steht.

Thermometer. Nach A. Frank (D. R. P. Nr. 78 083) besteht das Gefäss des Thermometers aus einem ununterbrochenen, aus verschiedenartig und verschieden vielen Windungen zusammengesetzten Kanal, dessen Enden in einem Capillarrohr zusammentreffen. Durch diese Einrichtung soll das Thermometer möglichst empfindlich gemacht werden.

Luftthermometer. Nach H. Teudt (D. R. P. Nr. 88 882) ist zwischen dem Luftgefäss und der nahezu wagerecht liegenden Messröhre ein senkrecht stehendes, mit Quecksilber gefülltes Rohr eingeschaltet. Dieses Rohr ist mit solchen Erweiterungen versehen, dass bei Temperaturänderungen im Luftgefäss der Druck nahezu constant bleibt und man demnach die Volumänderungen und somit die Temperatur direct messen kann.

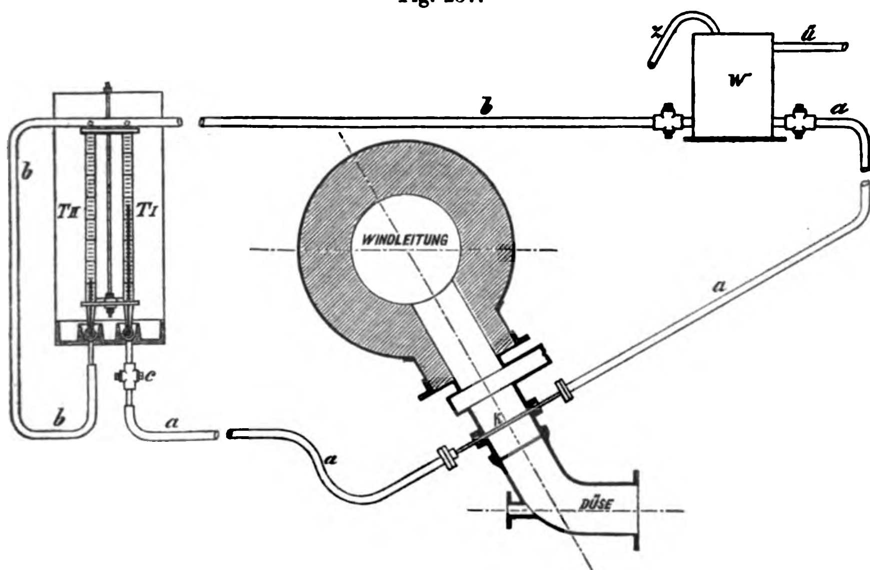
Calorimetrie. S. W. Holman (Techn. Q. 1896, 344) bespricht die Correction der Wärmeübertragung der Calorimeter.

Wasserpyrometer von G. Braubach (D. R. G. M. 45 926) ist ähnlich einem Erlenmeyer-Kolben mit doppelten Wandungen, deren Isolirung zu wünschen übrig lässt. Zur Wärmeübertragung werden schmiedeiserne Kugeln verwendet.

Düsencalorimeter von G. Braubach (D. R. G. M. 48 760) soll zur Temperaturmessung von Gebläsewind dienen. Von dem Boden eines Wasserbehälters W (Fig. 257) von etwa 30 bis 40 l Inhalt, in welchen durch die Röhre x fortwährend Wasser fliesst, das durch einen Ueberlauf $ü$ immer auf gleichem Druck gehalten wird, gehen zwei Wasserröhrchen a und b ab. Das eine Rohr a wird quer durch den Düsenstock geführt und besteht an dieser Stelle aus einem Kupferröhrchen k von 8 mm lichter Weite. Dieses Kupferröhrchen k wird durch die heisse Gebläseluft erwärmt und theilt seine Wärme dem durchströmenden Wasser mit. Das so erwärmte Wasser wird nach einem Quecksilberthermometer T_I geführt, das in $^1/_{10}$ Grade getheilt ist. Das andere Wasserröhrchen b wird oberhalb des Düsenstockes direct nach einem anderen Quecksilberthermometer T_{II} geführt, das ebenfalls in $^1/_{10}$ Grade getheilt ist. Dieses gibt dann die Temperatur an, welche das Wasser vor Eintritt in den Düsenstock hat. Das kalte, sowie das erwärmte Wasser fliesst ununterbrochen auf die Thermometer, und kann man den

Temperatur-Unterschied zu jeder Zeit ablesen. Mit einem genauen Wasserpyrometer stellt man nun fest, wieviel Grad Temperatur des

Fig. 257.



Windes ein Grad der Thermometerdifferenz beträgt, und regulirt dann mit dem Hahne *c* den Wasserfluss, um eine runde Zahl zum Multipliciren zu bekommen [1]).

Das Thermometer mit elektrischer Einrichtung zum Fernmelden der Temperatur von Gebr. Ruhstrat (D. R. P. Nr. 82 110) besteht aus dem luftdicht zugeschmolzenen Glasgefäss mit Toluol- und Quecksilberfüllung. Das Quecksilber trägt einen aus nichtleitender Masse gefertigten, am unteren Ende mit Eisenhütchen versehenen Schwimmer, welcher mit einer etwa 3 mm weiten Platinadrahtspirale umwickelt ist; letztere steht mit dem Quecksilber in leitender Verbindung.

Maximum- und Minimumthermometer von J. Brückner (D. R. P. Nr. 86 330). Ueber der Quecksilbersäule des Thermometers ist eine Flüssigkeit gebracht, in welcher sich zwei Stäbchen befinden. Das eine Stäbchen ist specifisch schwerer als die Flüssigkeit und gibt die Maximaltemperatur an, während das andere specifisch leichter als die Flüssigkeit ist und die Minimaltemperatur anzeigt. Beide Stäbchen fallen beim Aufrechthalten des Thermometers von selbst in ihre Anfangstellung zurück.

---

1) Vgl. Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 57.

Wärmemessungen mit dem Thermoelement Platin: Platin-Rhodium wurden von J. Mc. Crace (Ann. Phys. 55, 95) ausgeführt. Die Aichung geschah durch den Siedepunkt des Schwefels (448°) und des Diphenylamins (304°). Weniger zuverlässig schienen ihm die Angaben des Elementes Platin: Platin-Iridium. Verglichen mit den Angaben von Le Chatelier (1887) und V. Meyer (1895) wurde so gefunden:

Salz	Mc. Crace		V. Meyer	Le Chatelier
	Pt/Pt, Rh.	Pt/Pt, Ir.		
Sp. Zinnchlorür	603,25	—	606,1	—
Jodnatrium	694,7	667,5	661,4	—
Jodkalium	722,7	677,3	684,7	—
Bromkalium	745,5	709,2	722,0	—
Bromnatrium	761,1	—	757,7	—
Chlorcalcium	802,15	—	806,4	755
Chlorkalium	803,9	—	800,0	740
Chlornatrium	811,0	—	815,4	775
Chlorstrontium	853,75	—	832,0	840
Natriumcarbonat vom chem. Institut	856,75	850,05	849,2	—
Natriumcarbonat von Merck	858,25	853,6	—	—
Natriumcarbonat von Kahlbaum	867,35	867,1	—	—
Schwefelsaures Natrium	881,5	—	863,2	867
Kohlensaures Kali vom chem. Institut	887,55	873,1	878,6	—
Kohlensaures Kali von Kahlbaum	897,75	897,3	—	—
Chlorbaryum	915,6	941,4	921,8	847
Schwefelsaures Kalium	1058,9	1166,1	1078,0	1015

Ferner Alkoholflamme	1488°
Bunsenflamme, blaue Spitze	1542°
" heissester Theil	1725°

Wärmemessung mit einem von Heraus gelieferten Thermoelement stellte H. Hecht (Thonzg. 1895, 805) an Oefen der Kgl. Porzellanmanufactur in Berlin an: Derselbe hat diese mit den Seeger'schen Kegeln verglichen. Nach folgender Tabelle entsprechen die Schmelzpunkte der Normalkegel je nach Grösse des Feuerraumes und der mit derselben schwankenden Brenndauer ganz verschiedenen Werthen. Vergleicht man die beiden Muffelbrände mit einander, so beträgt die Brenndauer 9 Std. 47 Min. bez. 6 Std. 37 Min. Bei beiden Versuchen ist der Brennraum und die Anhäufung des Brenngutes in demselben genau dieselbe; in beiden Fällen wurde der Brand abgebrochen, sobald Kegel 09 die Spitze aufgesetzt hatte. Das Aussehen der farbig glasirten und unter der Glasur bemalten Steingutgeschirre war in beiden Fällen dasselbe. Dagegen entsprechen die Schmelzpunkte der Kegel während der kürzeren Brenndauer durchweg höheren Celsiusgraden, d. h. unter den gleichen Verhältnissen in Bezug auf Grösse und Art des Brennraumes und Menge des Einsatzes wird das Pyrometer die Schmelzpunkte der Kegel um so höher angeben, je weniger Zeit ihnen zum Umschmelzen belassen worden, oder, was dasselbe ist, je schneller die Temperatur steigt. Dasselbe Ergebniss lässt sich aus den Beobachtungen an den beiden Rundöfen von

Kegel	Zwei verschiedene Brände in einer 0,5 cbm fassenden Muffel		Ofen von 1 cbm Inhalt	Ofen von 6 cbm Inhalt	Zwei verschiedene Beobachtungen in einem 25 cbm fassenden Ofen	
	I	II	III	IV	V	VI
022	590	585	—			
021	640	660	—			
020	665	695	670			
019	690	740	—			
018	715	755	—			
017	740	765	—			
016	760	775	800			
015	765	795	—			
014	800	810	—			
013	810	820	830			
012	830	840				
011	910	920	910			
010	940	950	950	910		
09	970	980	995	940		
08			1040	1000		
07			1050	1035		
06			1060	1045		
05			1080	1070		
04			1100	1100		
03			1130	1109		
02			1150	1120		
01			1157	1130		
1			1160	1138	1150	1150
2			1175	1150	—	—
3			1195	1170	—	—
4			1210	1180	—	1150
5			1212	1190	1180	1190
6			1220	1200	—	1215
7			1225	1210	—	1240
8			1245		—	1280
9					—	1300
10					1330	1330
11					—	1336
12					—	1350
13					—	
14					—	
15					1450	
Brenndauer:	9 St. 47 M.	6 St. 37 M.	19 St.	24 St.	—	—

1 bez. 6 cbm Inhalt ableiten. Hier war aber bei den unter III angeführten Versuchen nicht nur die Brenndauer eine kürzere, sondern auch der Ofenraum noch kleiner, daher wurden die Schmelzpunkte der gleichen Kegel in dem kleineren Ofen um 20 bis 30° höher gefunden [1]).

1) Vgl. Ferd. Fischer: Taschenbuch für Feuerungstechniker, dritte völlig umgearbeitete Auflage. (Stuttgart, J. G. Cotta Nachf.)

Thermophon von H. E. Warren und G. C. Wipper ähnelt dem Siemens'schen Pyrometer. A und B (Fig. 258) sind Widerstände, welche aus Metallen von ungleichen Temperaturcoëfficienten bestehen. CD ist ein gut calibrirter Draht mit möglichst gleichmässigem Widerstand. Y ein beweglicher Schleifcontact. L und L_1 sind Verbindungsleitungen zwischen A und C einerseits, B und D andererseits, während M die Stromquelle darstellt. Darnach ist das Ganze eine Wheatstone'sche Brücke, in deren Brücke ein Galvanometer G eingeschaltet ist. Bei normaler Temperatur verhalten sich die Widerstände von C, y, A und D, y, B derartig zu einander, dass kein Strom durch die Brücke fliesst. Bei einer Temperaturerhöhung werden A und B in Folge ihres verschiedenen Temperaturcoëfficienten einen verschieden grossen Widerstand dem Durchgang des elektrischen Stromes entgegensetzen. Daher fliesst Strom durch die Brücke, was durch das in derselben eingeschaltete Galvanometer sichtbar gemacht wird. Soll der Strom in der

Fig. 258.

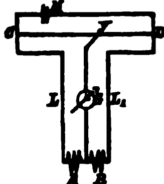
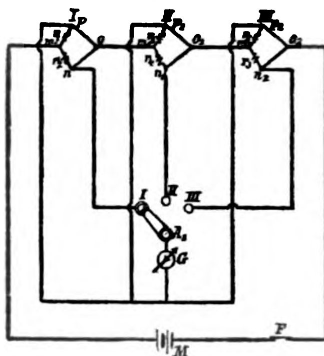


Fig. 259.



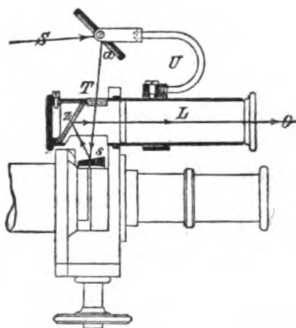
Brücke wieder gleich Null werden, so muss der Schleifcontact Y so lang verschoben werden, bis wieder den Kirchhoff'schen Gesetzen Genüge geleistet ist. — G. W. Meyer (Z. Elektr. 1896) empfiehlt statt dessen folgende Vorrichtung. Die Thermophone sind in den Hauptstromkreis hintereinander geschaltet. Schleifcontacte sind ganz vermieden. p, p_1, p_2, p_3 . . . p_n (Fig. 259) sind mit dem Hebel des Ausschalters bei A; n, n_1, n_2, n_3 ... n_n sind mit den Klemmen I, II, III...n des Ausschalters verbunden. Will man sich nun beispielsweise von der Temperatur eines Raumes I überzeugen, so hat man den Hebel des Ausschalters in die in der Zeichnung desselben ausgesprochene Lage zu bringen und den Ausschlag des Galvanometers zu beobachten. Die Scale desselben kann direct die Temperatur in Graden angeben. Will man sich von der Temperatur im Raum II überzeugen, so dreht man den Hebel und verbindet A mit II. Soll das Ueberschreiten einer gewissen Temperatur in auffallender Weise gemeldet werden, so kann man anstatt des Galvanometers ein empfindliches Relais einschalten. Dasselbe hätte dann den

Zweck, bei einer gewissen Stärke des Stromes in der Brücke ein Läutewerk in den Hauptstromkreis zu bethätigen. — Die Reaction auf Temperaturen wird beim Thermophon gewinnen, wenn man die beiden Widerstände *A* und *B* aus Stoffen herstellt, deren Temperaturcoëfficienten entgegengesetzte Vorzeichen haben, also beispielsweise aus Kohle und Kupfer. Während der Widerstand der Kohle bei zunehmender Erwärmung abnimmt, nimmt der des Kupfers zu. In Folge des entgegengesetzten Verhaltens dieser Körper müsste daher die Sensibilität des Apparates ziemlich gross werden.

Polarisationsapparat von H. Heele (Z. Instr. 1896, *267) zeichnet sich durch die concentrische Anordnung der beiden Polarisationsfelder aus.

Scalenbeleuchtungsvorrichtung für Polarisationsapparate nach J. Fric beschreibt F. Strohmer (Oesterr. Zucker. 1895, Sonderabdr.). Der Apparat beruht auf dem Principe, dass sich während der Ablesung in der glänzenden Oberfläche der Scale gleichzeitig auch eine beleuchtete undurchsichtige oder mattirte, farblose oder farbige Fläche aus Glas oder die Lichtquelle selbst nach bekannten optischen Gesetzen abspiegeln, wodurch die Scale stark aufgehellt und die Ablesung eine vollkommen sichere wird. Dieses Princip kann in verschiedener Weise verwendet werden; die einfachste Construction zeigt Fig. 260. Ein Spiegel *a* kann in Folge der Construction seiner Gelenke alle Lagen annehmen, um die Strahlen *S*, welche derselbe von der Lichtquelle empfängt, in eine beliebig andere Richtung zu reflectiren. Der Spiegel selbst ist an einem starken vernickelten, gebogenen, in einem Gelenke sitzenden Draht befestigt, welch letzterer mittels eines in der Zeichnung ersichtlichen Ringes auf das Gehäuse der Loupe *L* nach Herausnahme des Fernrohres an die für die beste Beleuchtung geeignetste Stelle geschoben werden kann. Das von dem Spiegel *a* reflectirte Licht fällt durch die weisse mattirte Glasplatte *T* auf die Scale *s*, deren glänzende Oberfläche gegen den Spiegel *z* so geneigt ist, dass das auf dieselbe fallende Licht direct in die Richtung der optischen Achse der Loupe *L* reflectirt wird. Die Glasplatte *T* kann auch gefärbt werden, und wird dies besonders bei Apparaten mit doppelter Compensation angewendet, indem bei diesen eine Scale durch gewöhnliches weisses, die andere durch rothes Licht beleuchtet werden soll, zu welchem Zwecke dann das Täfelchen *T* aus einer weissen und einer rothen Glasplatte zusammengesetzt wird. — Bei Fig. 261 (S. 1166) ist der erste reflectirende Spiegel *z* gleich direct an der Loupe angeordnet und führt die mattirte, durchscheinende

Fig. 260.



Glasplatte *T* die Strahlen der Lichtquelle direct der abgeschrägten Scale *s* zu. Bei Fig. 262 ist der reflectirende Spiegel *z* ganz weggelassen, und kann man mit der entsprechend geneigten Loupe direct ablesen, zu

Fig. 261.

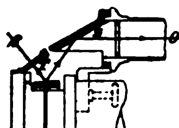
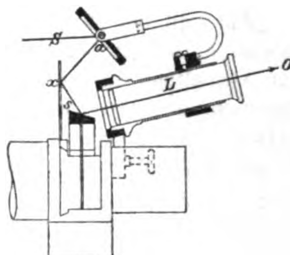


Fig. 262.



welchem Zwecke die Scale *s* etwas gehoben ist und letztere durch das vom Spiegel *a* auf die weisse Platte *z* reflectirte Licht beleuchtet wird.

Gasanalysen nach E. A. Uehling und A. Steinbart (D. R. P. Nr. 84890) sollen derart ausgeführt werden, dass das zu analysirende Gas ununterbrochen unter constantem Druck in eine mit einem geeigneten Absorptionsmittel gefüllte Absorptionskammer durch eine enge Einströmungsöffnung getrieben und durch eine ebenfalls enge Ausströmungsöffnung unter einer selbstthätigen geregelten Spannung, welche niedriger ist als die in der Absorptionskammer herrschende, abgesaugt wird, worauf aus der durch die stattgehabte Absorption bewirkten Spannungsänderung in Verbindung mit der Angabe des specifischen Gewichtes der Procentgehalt des entnommenen Bestandtheiles bestimmt wird.

Zur Bestimmung des Aethylens in Gasgemischen will P. Fritzsche (Z. angew. 1896, 457) dasselbe in Aethylschwefelsäure und dann in Alkohol überführen.

Bestimmung kleiner Mengen von Sumpfgas und Kohlensäure in Wetterströmen nach R. Jeller (Z. angew. 1896, 692).

Gaslaterne zur Controle von Gasprocessen. Führt man nach W. Hempel (Chem. Ind. 1896, 98) einer Flamme die Verbrennungsgase eines Ofens zu, so wird dieselbe lang, sie verliert ihre Leuchtkraft und erlischt schliesslich, wenn der Sauerstoffgehalt unter $12^1/_2$ Proc. sinkt. Aus der Länge der Flamme kann man den Gehalt von Rauchgasen an Kohlensäure schätzen.

Herstellung und Justirung chemischer Messgeräthe. Der internationale Congress für angewandte Chemie zu Paris hat folgende Vorschläge des Vereins deutscher Chemiker angenommen [1]:

---

1) Vgl. Z. angew. 1896, 406 u. 602; 1897, 25.

A. Allgemeine Bestimmungen.

1. Die Einheit des Volumens soll das wahre Liter mit seinen Unterabtheilungen sein.

2. Die Einheit des spec. Gew. (der Dichte) soll auf reines Wasser von 4° unter normalem Druck bezogen werden.

3. Alle Gewichtsbestimmungen sollen auf den leeren Raum reducirt werden, unter Benutzung der Regnault'schen Tabellen.

4. Die Temperatur wird ausgedrückt in Graden des vom Bureau international de poids et mesures angenommenen hunderttheiligen Wasserstoffthermometers.

5. Die Normaltemperatur für die Aräometer und chemischen Messgeräthe soll unter den Temperaturen 0°, 15°, 17,5° oder 20° der erwähnten Thermometerscale gewählt werden. Für die Reduction der Ablesungen auf die Normaltemperatur sollen Tabellen durch eine internationale Commission ausgearbeitet werden.

6. Aräometer und chemische Messgeräthe sollen aus einem Glase hergestellt werden, welches möglichst widerstandsfähig gegen die Einwirkung der zu messenden Flüssigkeiten ist. Jedes Instrument soll die Angabe der zu Grunde gelegten Normaltemperatur und der Einheit des Volumens oder spec. Gew. tragen.

7. Die Länge des kleinsten Theilungsintervalles auf den Scalen der Instrumente soll unter allen Umständen mehr als 1 mm betragen.

8. Die Ablesung des Standes der Flüssigkeit hat unter Berücksichtigung der Aenderungen der Capillaritätserscheinungen zu geschehen.

9. Die Stengel der Aräometer und die Röhren der chemischen Messgeräthe sollen an den mit Scalen versehenen Theilen nicht merklich von der cylindrischen Form abweichen.

10. Die Justirung der Aräometer und chemischen Messgeräthe soll durch Vergleichung mit sorgfältig bestimmten Normalen oder durch geeignete Gewichtsbestimmungen erfolgen. Für diese Bestimmungen werden allgemeine Vorschriften ausgearbeitet.

11. Bei dem Gebrauch der Aräometer und chemischen Messgeräthe sind dieselben Regeln und Verfahren zu beobachten, welche bei der Justirung in Anwendung kommen.

B. Specielle Bestimmungen.

a) Aräometer.

1. Die Scalen der Aräometer enthalten entweder Unterabtheilungen der Einheit des spec. Gew. oder Grade der verschiedenen Systeme Beaumé, Brix, Balling u. s. w. Für die Beziehung der verschiedenen Grade auf spec. Gew. werden Tabellen durch eine internationale Commission ausgearbeitet.

2. Für Flüssigkeiten von verschiedenen capillaren Eigenschaften sind thunlichst gesonderte Aräometer zu verwenden, welche in der zu messenden Flüssigkeit bestimmt sind, und die Bezeichnung der Flüssigkeit oder der Gruppe von Flüssigkeiten von annähernd gleichen capillaren Eigenschaften tragen, für welche das Aräometer bestimmt ist. Jedoch soll der Gebrauch eines Aräometers für Flüssigkeiten von verschiedenem capillaren Verhalten nicht ausgeschlossen sein, vorausgesetzt, dass man seine Angaben durch entsprechende Reductionen corrigirt.

3. Die Ablesung am Aräometer soll in der Regel an der Schnittlinie des Flüssigkeitsspiegels mit dem Aräometerstengel stattfinden, ohne Berücksichtigung des durch capillare Einwirkung entstehenden Meniscus. In undurchsichtiger Flüssigkeit, welche die bezeichnete Schnittlinie von Flüssigkeit und Stengel nicht zu beobachten gestattet, soll die Ablesung eines Aräometers, dessen Justirung nicht unter gleichen Bedingungen bewerkstelligt wurde, durch Berechnung auf die dem wirklichen Flüssigkeitsstande entsprechende Ablesung reducirt werden.

4. Die Aräometer sollen im Allgemeinen mit einem hunderttheiligen Thermometer versehen sein, dessen Scale stets den Eispunkt enthalten muss.

5. Um festzustellen, dass die im Innern des Instrumentes befindliche Scale ihre Lage nicht ändert, soll an einem Ende des Stengels eine Strichmarke so angebracht werden, dass sie sich in horizontaler Richtung mit einem Grenzstrich der Scale deckt.

6. Die Gesammtfehler der Aräometer sollen allgemein im Mehr oder Minder den Betrag des kleinsten Theilabschnittes der Scale nicht übersteigen.

b) Chemische Messgeräthe.

1. Die chemischen Messgeräthe umfassen Messflaschen, Messkölbchen, Büretten, Vollpipetten, Mess- und Mischcylinder mit Fuss, Messpipetten u. s. w. Dieselben sollen entweder auf Einguss oder Ausguss justirt sein.

Im Allgemeinen werden Messflaschen, Messkölbchen und Cylinder entweder auf Einguss oder Ausguss justirt sein, dagegen Büretten, Vollpipetten und Messpipetten nur auf Ausguss. Die Art der Justirung soll durch aufgeätzte oder eingravirte Buchstaben angegeben sein, so soll z. B. „In" bezeichnen, dass das Instrument auf Einguss, und „Ex", dass dasselbe auf Ausguss justirt ist.

2. Bei den Messgeräthen, welche keine besondere Ausflussöffnung haben, sowie bei den Büretten nach Gay-Lussac, geschieht die Entleerung durch allmähliches Neigen des Instrumentes. Für die Instrumente mit besonderer Ausflussöffnung ist Folgendes zu berücksichtigen: Da jede Volumbestimmung durch Messung der ausfliessenden Menge von der Ausflusszeit abhängig ist, und ferner die Ausflusszeit von dem Durchmesser der Ausflussöffnung abhängt, so ist jede Veränderung der Ausflussöffnung nach der Justirung unstatthaft. Aus demselben Grunde müssen die Beziehungen zwischen Ausflusszeit und Durchmesser der Ausflussspitze einerseits und zwischen der Gefässgrösse andererseits bestimmt sein, beispielsweise durch Festsetzung folgender Grenzen für die Ausflusszeit:

12 bis 17 Secunden für ein Messgeräth von 10 cc Inhalt,
15 „ 20 „ „ „ „ „ 50 „ „
20 „ 30 „ „ „ „ „ 100 „ „
30 „ 40 „ „ „ „ „ 100 „ „ und mehr.

3. Ueber das letzte Nachlaufen der Füllung wird Folgendes festgesetzt:

a) Bei den Gefässen, welche keine besonderen Auslaufmündungen haben, ist die Entleerung 1 Minute nach zusammenhängendem Ausströmen der Flüssigkeit und nach beginnender Tropfenbildung beendigt. Der letzte Tropfen muss noch abgestrichen werden.

b) Der Ausfluss aus Gefässen mit besonderer Ausflussöffnung, aber ohne Hähne, soll so geschehen, dass die Ausflussspitze die Wand des die ausströmende Flüssigkeit aufnehmenden Gefässes berührt. Der Ausfluss ist beendigt $^1/_4$ Minute nach dem zusammenhängenden Auslaufen.

c) Für die Instrumente mit Hähnen ist der Ausfluss beliebig, jedoch soll die Ablesung am Instrument nicht eher als 2 Minuten nach dem Schliessen des Hahnes erfolgen.

4. Die Theilstriche sollen in Ebenen liegen, die senkrecht zur Achse des Messgeräths stehen. Die Messgeräthe sollen so benutzt werden, dass diese Ebenen horizontal gerichtet sind.

5. Der innere Durchmesser der Instrumente soll an den mit Eintheilung versehenen Stellen so gross sein, dass sich die Entleerung soviel als möglich ohne Hemmung vollziehen kann, und wiederum auch klein genug, entsprechend den im folgenden Abschnitt festgesetzten Fehlergrenzen.

6. Als äusserste Fehlergrenzen werden zugelassen:

a) für Messflaschen und Messkölbchen auf Ausguss:

0,05 cc für den Inhalt kleiner als 0,05 *l*
0.1 „ „ „ „ von 0,05 bis 0,1 „
0,2 „ „ „ „ „ 0,1 „ 0,3 „
0,3 „ „ „ „ „ 0,3 „ 0,5 „
0,4 „ „ „ „ „ 0,5 „ 0,8 „
0,6 „ „ „ „ „ 0,8 „ 1 „
1 „ „ „ „ „ 1 „ 2 „
1 „ „ jeden weiteren Zuwachs des Inhalts von 1 „

b) für Messflaschen und Messkölbchen auf Einguss gelten die halben der unter a) angegebenen Fehlergrenzen.

c) für Pipetten:

0,01	cc für den Inhalt gleich oder kleiner als	2 cc
0,02	„ „ „ „ „ „ „ „	10 „
0,03	„ „ „ „ „ „ „ „	30 „
0,05	„ „ „ „ „ „ „ „	75 „
0,1	„ „ „ „ „ „ „ „	200 „
0,1	„ „ jeden weiteren Zuwachs des Inhalts von	100 „

d) für Büretten und Messpipetten:

0,01	cc für den Inhalt gleich oder kleiner als	2 cc
0,02	„ „ „ „ „ „ „ „	10 „
0,03	„ „ „ „ „ „ „ „	30 „
0,05	„ „ „ „ „ „ „ „	50 „
0,1	„ „ „ „ „ „ „ „	100 „

Die Theilungsunregelmässigkeiten sollen $^1/_3$ des kleinsten Theilabschnitts nicht übersteigen, wenn dieser gleich oder kleiner ist als 0,2 cc, sonst $^1/_4$ des kleinsten Theilabschnitts.

e) für Cylinder auf Einguss:

0,5	cc für den Inhalt von 100 bis	200 cc
1,0	„ „ „ „ „ 200 „	500 „
2,0	„ „ „ „ „ 500 „	1000 „

Die Theilungsfehler sollen in zehn auf einander folgenden Theilabschnitten Werthe nicht übersteigen, welche Fehler hervorrufen gleich den für den Gesammtinhalt angegebenen.

f) für Cylinder auf Ausguss gelten die doppelten unter e) aufgeführten Werthe.

Neue Bücher (einschl. Nachträge).

F. B. Ahrens: Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. (Stuttgart, Ferd. Enke.)

Nach dem „Prospect“ will diese Sammlung „es jedem Chemiker ermöglichen, in allen wichtigen Fortschritten der Chemie auf dem Laufenden zu bleiben“. Dieses Ziel wird doch wohl kaum erreichbar sein; immerhin ist diese Sammlung recht beachtenswerth. Erschienen sind bis jetzt:

1. **F. B. Ahrens: Die Metallcarbide und ihre Verwendung.** Pr. 1 Mk.

Empfehlenswerthe Besprechung von Calciumcarbid und Carborundum, Acetylen u. dgl.

2. **V. Steger: Verdichtung der Metalldämpfe in Zinkhütten.** Pr. 1 Mk.

Verf. bespricht besonders die bez. Vorrichtungen in schlesischen Hütten, die Gase, Flugstaub, Muffeln u. dgl. und vergleicht das jetzige Verfahren mit der Elektrolyse, welcher er wenig Erfolg in Aussicht stellt. Die kleine Schrift sei bestens empfohlen.

3. **F. Oettel: Die Entwickelung der elektrochemischen Industrie.** Pr. 1 Mk.

4. **M. Mugdan: Argon und Helium.** Pr. 2 Mk.

5. M. Scholz: Die Terpene. Pr. 1 Mk.

6. H. v. Jüptner: Die Einführung einheitlicher Analysenmethoden. Pr. 1 Mk.

Besonders Eisenhüttenlaboratorien zu empfehlen.

7. u. 8. H. Benedict: Die Abwässer der Fabriken. Pr. 2 Mk.

Die kleine Schrift ist empfehlenswerth.

9. u. 10. L. Grünhut: Die Einführung der Reinhefe in die Gährungsgewerbe. Pr. 2 Mk.

11. u. 12. H. v. Jüptner: Kohlenstoffformen im Eisen. Pr. 2 Mk.

Gute und vollständige Zusammenstellung der bis jetzt über diese Frage erschienenen Arbeiten; dieselbe ist besonders Hüttenchemikern bestens zu empfehlen.

G. Arth: Recueil de Procédés de Dosage pour l'analyse de Combustibles, des Minerais de fer, des Fontes, des Aciers et des Fers. (Paris, G. Carré u. C. Naud.) Pr. 8 Fr.

Die Beschreibung der Untersuchung der Brennstoffe, besonders aber die Gasanalyse ist nur mittelmässig und kann nicht empfohlen werden. Besser und ausführlicher ist die Untersuchung von Eisen und Stahl behandelt. Dem Fachmann bietet das Buch aber nichts Neues.

W. Bersch: Handbuch der Maassanalyse. (Wien, A. Hartleben.) Pr. 7,20 Mk.

Verf. hofft, sein Buch werde auch dort berathend und aufklärend eingreifen, wo chemisch-theoretische Kenntnisse nicht in überreichem Maasse zu finden sind. Das ist kaum anzunehmen. Gewiss sind „Titrirknaben" nützlich, aber nur unter Leitung eines Chemikers. Ferner soll das Buch auch dem Chemiker von Fach Erleichterung verschaffen. Auch das ist nicht zutreffend, da nirgends ein Quellennachweis gegeben ist, so dass man die Richtigkeit der Angaben nicht leicht controliren kann. Zu empfehlen ist das Buch nicht.

R. Brauns: Chemische Mineralogie. (Leipzig, Ch. H. Tauchnitz.) Pr. 8 Mk.

Aufgabe der chemischen Mineralogie ist es, die Bedingungen klarzulegen, unter denen die Mineralien entstanden sind, und die Processe zu verfolgen, die auf die Zerstörung der Mineralien hinarbeiten. Diese Aufgabe ist in dem vorliegenden Buche vortrefflich bearbeitet; es ist daher nicht nur für den Mineralogen, sondern auch für den Chemiker werthvoll.

G. Buchner: Lehrbuch der Chemie. 1. Th. Anorganische Chemie. (Regensburg, Nationale Verlagsanstalt.) Pr. 5,50 Mk.

Das Lehrbuch ist mit besonderer Berücksichtigung des für das Leben Wissenswerthen für Gebildete aller Stände, hauptsächlich aber für Schulen, Lehrer, Gewerbetreibende, Industrielle, Kaufleute, Drogisten u. s. w. bearbeitet. Hierfür erscheint es zweckentsprechend.

L. Castellani: L'Acetilene. (Milano, U. Hoepli.)

Das kleine Buch enthält so ziemlich alles, was über Herstellung und Verwendung von Acetylen bekannt ist; es ist allen Chemikern, welche italienisch lesen, zu empfehlen.

F. W. Dafert: Relatorio Annual do Instituto Agronomico do Estado de S. Paulo. Bd. 8 u. 9.

Ein stattlicher Band mit zahlreichen Tabellen u. dgl. Die wichtigsten Abhandlungen sind:

Dafert und R. Bolliger: Untersuchungen über einheimische Futterpflanzen.

Dafert: Untersuchungen über das Zuckerrohr.

Dafert u. E. Lehmann: Untersuchungen auf dem Gebiete des Kaffeebaues.

Dafert und L. Rivinus: Trocknen des Kaffees.

Ferner über Düngmitteluntersuchung, Düngungsversuche u. dgl.

Ferd. Fischer: Die chemische Technologie der Brennstoffe. 1. chemischer Theil. (Braunschweig, Fried. Vieweg und Sohn.)

Eine Zusammenfassung der ersten drei Lieferungen des ganzen Handbuches nebst Nachträgen dazu (vgl. S. 98). Geh. Bergrath B. Kerl verweist im Literaturblatt der Berg- u. hüttenm. Ztg. 1897, 4 auf die Besprechung der beiden ersten Lieferungen und fährt fort: „Was dort empfehlend über das Buch gesagt worden: grosse Vollständigkeit, passende Combination theoretischer und praktischer Erörterungen, klare, durch eine grosse Anzahl instructiver Holzschnitte erläuterte Darstellung und kritische Beleuchtung der über den Gegenstand erworbenen Kenntnisse — muss auch der vorliegenden Lieferung nachgerühmt werden.“ Die Red. der „Chemischen Industrie“ schreibt darüber (1896, 232): „Die soeben erschienene 3. Lieferung des bekannten Fischer'schen Werkes wird ohne Zweifel mit Freuden begrüsst werden. Sie behandelt nach einer kurzen Einleitung über die Wärmetönung die Brennstoffe, von welchen Holz und Torf erschöpfend abgehandelt werden. Der grössere Theil der Lieferung ist indessen der Besprechung der Mineralkohlen gewidmet, deren Vorkommen und Statistik eingehend erörtert werden. Verfasser bringt ein ausserordentlich reichhaltiges Zahlenmaterial, dessen Beschaffung ausserordentlich mühsam gewesen sein muss. Indem wir das schöne und nützliche Werk bestens empfehlen, sprechen wir die Hoffnung auf ein rasches Erscheinen der noch fehlenden Lieferungen aus.“ — (Das wird geschehen. F.)

Ferd. Fischer: Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie für 1894. (Leipzig, O. Wigand.)

Prof. O. N. Witt schreibt darüber in Chem. Ind. 1896, 92:

„Es genügt, auf das Erscheinen dieses nun schon seit so vielen Jahren eingebürgerten und allen, die sich mit technischer Chemie beschäftigen, unentbehrlichen Werkes hinzuweisen. Wie die früheren, so referirt auch der vorliegende Band in vollständiger Weise über die letztjährigen Erscheinungen auf dem Gebiete der chemischen Technik. Der stetig wachsende Umfang dieses Werkes ist charakteristisch für die gesteigerte Schaffenslust der chemischen Industrie. In der ganzen Anordnung und Behandlungsweise des besprochenen Materials scheint in dem diesjährigen Bande eine Aenderung nicht vorzuliegen. Dagegen haben wir den Eindruck gehabt, als wenn das Werk mit Rücksicht auf Raumersparniss etwas geringere Verwendung von Illustrationen machte als in früheren Jahrgängen. Sollte unsere Annahme richtig sein, so würden wir dies beklagen müssen, denn nichts trägt mehr zum Verständniss technischer Dinge bei als gute Abbildungen, selbst wenn dieselben, wie dies in Wagner's Jahresberichten stets der Fall war, nur schematisch gehalten sind.“ —

Zu diesen Ausführungen von so geschätzter Seite mögen folgende Bemerkungen gestattet sein [1]).

---

1) Scheibler's neue Zft. f. Rübenz. 35, 67 schreibt über den Jahrgang 1895: „Obgleich bei der grossen Masse des zu behandelnden Stoffes der Bericht-

Als beim plötzlichen Tode Wagner's die Fortführung der Jahresberichte mir übertragen wurde (vgl. J. 1880, Vorwort), war ich nicht zweifelhaft, dass diese Aufgabe den grössten Theil meiner Arbeitskraft in Anspruch nehmen würde. Thatsächlich ist dieses in den 17 Jahren der Fall gewesen, was dadurch erklärlich sein wird, dass ich die nunmehr vorliegenden 17 Bände ganz allein, ohne jede Hilfe selbst bearbeitet habe [1]). Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Menge des zu bearbeitenden Stoffes mit jedem Jahre erheblich zunimmt, wie ein Vergleich der Jahresberichte für 1889 und 1896 zeigen wird (besonders Elektrochemie und die ganze 5. Gruppe). Die langjährige Uebung kommt da sehr zu statten.

Aeusserlich ist der Jahresbericht fast unverändert, wie nachfolgende Zusammenstellung der Seitenzahlen (einschl. Register) und Abbildungen zeigt:

	Jahresbericht	Seiten	Abbildungen
R. v. Wagner:	1879	1310	109
Ferd. Fischer:	1880	1010	166
	1881	1106	267
	1882	1222	312
	1883	1350	471
	1884	1380	414
	1885	1395	478
	1886	1234	325
	1887	1284	338
	1888	1240	228
	1889	1286	216
	1890	1270	209
	1891	1275	193
	1892	1210	227
	1893	1310	200
	1894	1240	206
	1895	1243	226
	1896	rd. 1280	262

Der Umfang des Jahresberichtes beträgt also immer etwa 80 Druckbogen; die 17 Jahrgänge also rund 1360 Druckbogen. Diese Gleichmässigkeit ist nur dadurch zu ermöglichen, dass ich vor Beginn des Satzes das gesammte Material überschaue und für jede Gruppe den, der Wichtigkeit und Zahl der bez. Abhandlungen entsprechenden Umfang feststelle. Würden die einzelnen Abschnitte von Specialisten bearbeitet, so wären sie vielleicht hin und wieder „kritischer", es wäre aber weder eine solche Gleichartigkeit, noch ein solch pünktliches Erscheinen (der Jahresbericht erscheint stets im April oder Anfangs Mai) zu erzielen. Je mehr Mitarbeiter, um so geringer ist im Allgemeinen die Pünktlichkeit (man denke an Fittica's Jahresbericht).

Die Zahl der Abbildungen ist immer noch gut doppelt so gross als bei Wagner; dass sie gegen 1885 abgenommen hat, verschuldet Gruppe V. Uebrigens werden sämmtliche Figuren durch photographische Uebertragung und Aetzung eigens für den Jahresbericht hergestellt, sie geben also — wenn auch meist verkleinert — genau die Originalzeichnungen wieder. Clichés aus dem Patentblatt u. dgl. (vgl. Biedermann) werden nicht verwendet.

Fischer.

---

erstatter gezwungen ist, sich möglichster Kürze zu befleissigen, so genügt doch die bewährte Schreibweise des Verfassers, die gute Bearbeitung des Autoren- und Sachregisters, das Verzeichniss der in diesem Bande aufgeführten Deutschen Reichspatente allen an einen Jahresbericht zu stellenden Aufgaben."

1) Nur für die Register habe ich Schreibhilfe gehabt.

Ferd. Fischer: Das Studium der technischen Chemie an den Universitäten und technischen Hochschulen Deutschlands und das Chemikerexamen. (Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn.) Pr. 2,50 Mk.

Möglichst vollständige Sammlung der in der Literatur zerstreuten Arbeiten und eigenen Ermittelungen.

G. H. Gerson, J. H. Vogel und Th. Weyl: Die Schicksale der Fäkalien in kanalisirten und nicht kanalisirten Städten. (Jena, G. Fischer.) Pr. 1,80 Mk.

In der vorliegenden Abtheilung des „Handbuches der Hygiene" bespricht Vogel die Verwerthung der menschlichen Abfallstoffe vom einseitigsten landwirthschaftlichen Standpunkte aus. Was ihm nicht dafür passt, wird einfach fortgelassen. Besser ist der zweite Theil über Kanalisation und Rieselfelder von den beiden andern Verfassern.

H. Hecht und E. Cramer: Seger's gesammelte Schriften. (Berlin, Verl. d. Thonindustrieztg.) Pr. 20 Mk.

Die übersichtlich geordnete Zusammenstellung der Arbeiten Seger's, welche im „Notizblatt" und in der Thonindustrie erschienen, theilweise aber noch nicht veröffentlicht waren, kann jedem Techniker und Technologen, der sich für die Thonwaaren-Industrie interessirt, nur bestens empfohlen werden; sie sollte in keiner technischen Bibliothek fehlen.

A. H. Gill: Gas and Fuel Analysis for Engineers. (New-York, J. Wiley & Sons.)

Verf. hat es übernommen für die Amerikaner ein ähnliches Buch zu schreiben wie „the excellent little book of Dr. Ferdinand Fischer, Taschenbuch für Feuerungstechniker".

B. Hirsch und P. Siedler: Die Fabrikation der künstlichen Mineralwässer und moussirenden Getränke. 3. Aufl. (Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn.) Pr. 8 Mk.

Die vorliegende neue Auflage unterscheidet sich von der vorigen besonders durch die eingehende Berücksichtigung der flüssigen Kohlensäure. Der chemische Theil des — sonst guten — Buches scheint für Apotheker bestimmt zu sein, da die Bestandtheile der Mineralwässer ausschliesslich lateinisch angegeben werden. Wann wird dieser alte Zopf fallen?

G. W. A. Kahlbaum: Monographien aus der Geschichte der Chemie. (Leipzig, J. A. Barth.)

Das vorliegende 1. Heft enthält zwei werthvolle Abhandlungen von Kahlbaum und A. Hoffmann über die Einführung der Lavoisier'schen Theorie in Deutschland und den Antheil Lavoisier's an der Feststellung der das Wasser zusammensetzenden Gase. Ref. kann dasselbe zum Studium sehr empfehlen.

Th. Koller: Kälte-Industrie. (Wien, A. Hartleben.) Pr. 6 Mk.

Dieses „Handbuch der praktischen Verwerthung der Kälte in der Technik und Industrie" enthält manche recht sonderbare und falsche Angaben; die Abbildungen sind anscheinend nur Preisverzeichnissen entnommen.

G. Lunge: Tabellen für Gasanalysen, gasvolumetrische Analysen, Stickstoffbestimmungen u. dgl. (Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn.) Pr. 2 Mk.

Jedem, der sich mit Gasanalyse, Nitrometer u. dgl. beschäftigt, überhaupt jedem analytischen Laboratorium bestens zu empfehlen.

F. C. G. Müller: Krupp's Gussstahlfabrik. (Düsseldorf, A. Bagel.) Pr. geb. 25 Mk.

Das prächtig ausgestattete Werk ist ein vortrefflicher Führer durch die Krupp'sche Fabrik und alles was damit zusammenhängt. Die eigentlichen technischen Verfahren werden nur kurz angegeben, das Hauptgewicht ist auf den Gesammtüberblick gelegt. Das Buch wird jedem Leser Freude machen.

A. Neuberger: Kalender für Elektrochemiker, sowie technische Chemiker und Physiker für das Jahr 1897. (Berlin, M. Krayn.)

Der Verf. stellt eine sehr grosse Anzahl Tabellen, sonstige Zahlenangaben, Gesetze u. dgl. zusammen, die theilweise für Physiker, theilweise für Chemiker nützlich sein können am Schreibtisch; den Kalender in der Tasche mit sich zu führen wird selbst ein Elektrochemiker kaum fertig bringen.

B. Neumann: Theorie und Paxis der analytischen Elektrolyse der Metalle. (Halle, W. Knapp.) Pr. 7 Mk.

Verf. tadelt mit Recht, dass in den bez. Büchern von A. Classen u. Smith die in der Technik üblichen Verfahren zur Bestimmung der Metalle nur nebensächlich angegeben sind und die Spannung ganz unberücksichtigt geblieben ist. Diese thatsächlichen Mängel sind im vorliegenden Buche vermieden.

Zunächst wird die Theorie der Elektrolyse besprochen, dann die Erzeugung, Messung und Regelung des Stromes und auf 120 Seiten die Ausführung der Elektrolyse. Das Buch ist zunächst für Hüttenlaboratorien bestimmt, es kann aber auch allen Unterrichtslaboratorien bestens empfohlen werden.

W. Ostwald: Lehrbuch der allgemeinen Chemie. (Leipzig, W. Engelmann.) 2. Aufl., Bd. 2, Th. 2: Verwandtschaftslehre. 1. Lieferung. Pr. 5 Mk.

Sobald die weiteren Lieferungen vorliegen, soll auf dieses sehr empfehlenswerthe Werk zurückgekommen werden.

K. Schumann und E. Gilg: Das Pflanzenreich. (Neudamm, J. Neumann.) Pr. 6 Mk.

Ein sehr hübsch ausgestattetes Kräuterbuch, welches in anschaulicher Weise die Bedeutung der Gewächse in technischer und culturhistorischer Hinsicht beleuchtet. Es kann auch Chemikern zur Beachtung bestens empfohlen werden.

H. Spindler: Die Unschädlichmachung der Abwasser in Württemberg. (Stuttgart, F. Enke.) Pr. 5 Mk.

Verf. bespricht die Abwasserfrage in Württemberg und stellt schliesslich folgende Forderungen auf:

„Flüssigkeiten dürfen in öffentliche Gewässer nur gelassen werden, wenn sie keine höhere Temperatur als 40° besitzen und im Liter nicht mehr enthalten als:

0,3 g trockene suspendirte Stoffe,
0,05 g trockene suspendirte organische Stoffe,
10 g gelöste feste Stoffe,
0,1 g Eisen oder Aluminium in Lösung,
0,05 g irgend eines Metalles (mit Ausnahme K, Na, Ca, Mg, Fe, Al) in Lösung,
0,005 g Arsen,
0,1 g freies oder beim Ansäuern mit Schwefelsäure freiwerdendes Chlor,

0,1 g Schwefel im Form von Schwefelwasserstoff löslichem Schwefelmetall, Schwefligsäure oder löslichem schwefligsaurem Salz,

0,2 g freier Schwefelsäure oder einer äquivalenten Menge einer andern freien Säure,

0,3 g freier Schwefelsäure entspr. Alkalität und pro Liter nicht mehr als

0,25 g Kaliumpermanganat reduciren". —

Solche Grenzwerthe mögen ja sehr bequem sein, sie sind aber durchaus zu verwerfen, da es doch nur darauf ankommt ob und in wieweit der Gebrauchswerth des Wassers beeinflusst wird, in welches das Abwasser entleert wird. Abwasserfragen lassen sich nicht schematisch vom grünen Tisch aus erledigen, sondern nur in jeden einzelnen Falle unter sorgfältiger Berücksichtigung aller einschlagenden Verhältnisse. (Vgl. Ferd. Fischer: Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Beurtheilung. 1891.)

M. Sprenger: Winke für Gewerbeunternehmer, welche gewerbliche Anlagen errichten, verändern oder verlegen wollen. (Berlin, Jul. Springer.) Pr. 1,40 Mk.

Die vorliegende Sammlung der bezüglichen Gesetzes- und Ausführungsbestimmungen, sowie von Anleitungen und anerkannten Grundsätzen ist empfehlenwerth.

F. Stohmann und B. Kerl: Muspratt's theoretische, praktische und analytische Chemie in Anwendung auf Künste und Gewerbe. 4. Aufl. (Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn.)

Der vorliegende 6. Band behandelt zunächst in vortrefflicher Weise die Nahrungs- und Genussmittel. Mit der 6. Lieferung beginnt das Natrium; die 7. behandelt das Aetznatron und Schwefelnatrium, dann (bis Lief. 13) sehr ausführlich die Kochsalzgewinnung. Das grosse Werk ist recht empfehlenswerth.

The Connecticut Agricultural Experiment Station. (New Haven 1896.)

Der vorliegende Jahresbericht für 1895 enthält eine Anzahl werthvoller Mittheilungen über Düngemittel und deren Verwendung, Proteïnverbindungen des Malzes u. dgl.

A. M. Villon und P. Guichard: Dictionnaire de Chimie industrielle. (Paris, B. Tignol.)

Das empfehlenswerthe Handbuch ist bis „Diffusion" fortgeschritten.

J. H. Vogel: Die Verwerthung der städtischen Abfallstoffe. (Berlin, Gebr. Unger.)

Das Buch ist „im Auftrage der Deutschen Landwirthschafts-Gesellschaft, Sonderausschuss für Abfallstoffe, bearbeitet". Die Auftraggeber können damit zufrieden sein, da es den einseitigen agrarischen Standpunkt vertritt.

Ad. Wagner: Unternehmergewinn und Arbeitslohn. (Göttingen, Vandenhoeck & Ruprecht.)

Rede der sog. evangelisch-socialen Richtung, in welcher natürlich nur vom Unternehmergewinne, nicht aber von den Verlusten der Unternehmer die Rede ist. Es ist überaus traurig, dass diese Art Leute gar nicht begreifen, wie sehr sie durch solche socialistische Aufhetzungen der Industrie Deutschlands — und damit den Arbeitern selbst — schaden.

O. Wenzel: Adressbuch der chemischen Industrie des deutschen Reiches. 5. Jahrgang. (Berlin, R. Mückenberger.)

In jeder Beziehung empfehlenswerth.

Statistik.

Die Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie Deutschlands beschäftigte i. J. 1895 in 5947 Betrieben 114581 Vollarbeiter (i. J. 1885 erst 71000), welche 99786215 Mk. Arbeitslöhne erhielten. In diesen Betrieben waren 115713 Personen versichert, welche folgenden Gruppen der Gewerbestatistik angehörten:

Gruppe der Gewerbestatistik	Anzahl der versicherten Personen
Salinen	2787
Chemische Grossindustrie	16001
Sonstige chemische Präparate	17527
Apotheken	612
Farbenmaterialien	7365
Bleistifte	171
Anilinfarben	13664
Sonstige Steinkohlentheerderivate	1605
Pulverfabriken	2364
Sonstige Explosivstoffe	4621
Zündwaarenfabriken	5229
Abfuhr- und Desinfectionsanstalten	282
Künstliche Düngstoffe	7470
Abdeckereien	40
Holzkohlenfabriken	244
Harz- und Pechgewinnung	284
Talgschmelze, Seifensiederei	6836
Stearin- und Wachskerzen	1547
Kohlentheer-Schweelerei	2325
Theerbrennerei	599
Aetherische Oele	1846
Firnisse und Kitte	5648
Dachpappenfabriken	1611
Gummiwaarenfabrikation	10150
Imprägnirungsanstalten	567
Mineralwässer	4318

Weitaus die meisten dieser Betriebe sind nur klein; während auf die 206 Fabriken der folgenden Tabelle 44600 Arbeiter, oder auf eine Fabrik 216 Arbeiter kommen, bleiben für die übrigen 5741 Betriebe nur 70000 Arbeiter, oder für einen Betrieb nur 12 Arbeiter. Dem entsprechend ist auch die Anzahl der in diesen Betrieben angestellten Chemiker verhältnissmässig sehr gering. Manche der genannten Gruppen haben, trotz der grossen Arbeiterzahl, keine oder nur sehr wenige Chemiker: so Salinen, Gummiwaarenfabriken, Fabriken von Farbenmaterialien, Zündwaaren, Talg und Seife, Firnisse, Dachpappen, Mineralwasser u. dgl. Sie begnügen sich, wie auch eine grosse Anzahl „chemischer Fabriken“ für den Betrieb mit Werkmeistern oder Halbchemikern von Industrieschulen und wenden sich in allen schwierigeren Fällen, für Analysen u. dgl. an die chemischen Laboratorien, welche thatsächlich wesentlich durch die chemische Industrie beschäftigt werden.

Um die Anzahl der Chemiker und ihr Verhältniss zur Arbeiterzahl in den wichtigen Industriezweigen festzustellen, wandte sich Verf. [1]) an die in Wenzel's

1) Ferd. Fischer: Das Studium der technischen Chemie an den Universitäten und technischen Hochschulen Deutschlands. S. 40.

Adressbuch von 1892 aufgeführten Fabriken, welche voraussichtlich Chemiker beschäftigen. Fast alle bedeutenderen und etwa 80 Proc. der kleineren Fabriken waren so freundlich, anzugeben, wie viel akademisch gebildete Chemiker (einschliesslich Directoren) sie beschäftigen und wie gross augenblicklich ihre Arbeiterzahl ist. Die Hauptergebnisse dieser Ermittelungen zeigt folgende Tabelle:

	Chemische Fabriken					Anzahl der Chemiker	Auf eine Fabrik kommen Chemiker	Arbeiterzahl	Auf einen Chemiker kommen Arbeiter	Gesammtzahl der voraussichtlich vorhandenen Chemiker
	mit einem Chemiker	mit 2 bis 5 Chemikern	mit 6 bis 20 Chemikern	über 20 Chemiker	zusammen					
Chemische Grossindustrie	7	21	9	—	37	154	4,2	10410	68	220
Kunstdüngerfabriken .	14	15	2	—	31	65	2,2	3917	60	90
Sprengstofffabriken . .	2	4	2	—	8	34	4,2	2040	60	50
Schweelereien, Erdöl .	6	7	1	—	14	38	2,7	3218	85	50
Chemische Präparate (unorganische)	34	28	6	—	68	188	2,8	5180	28	250
Organische Präparate und Farbstoffe	4	22	13	9	48	712	14,8	19850	27	1000
	67	97	33	9	206	1191		44615		1660
405 Rübenzuckerfabriken, Raffinerien										300
Stärke, Dextrin, Gährungsgewerbe										50
Fettindustrie, Gerbereien, Färbereien u. dgl.										100
Hüttenwerke										400
Sonstige Betriebe (zur Abrundung)										390
380 Laboratorien und landwirthschaftliche Versuchsstationen . . .										700
Staatliche Betriebe										100
Apotheker (mit voll. Studium)										200
Assistenten von Hochschulen, später Techniker										100

Darnach haben 67 Fabriken je einen akademisch gebildeten Chemiker (oft der Besitzer selbst), 97 Fabriken 2 bis 5, 33 Fabriken 6 bis 20 Chemiker; 9 Farbstofffabriken haben 20 bis 105 Chemiker. Somit sind nur 67 Chemiker allein, die übrigen, 1124, sind zu zweien oder mehreren beschäftigt.

Während im Durchschnitt jede Fabrik künstlicher Düngmittel nur zwei Chemiker hat, haben die Fabriken organischer Producte im Durchschnitt 15 Chemiker. Entsprechend ist auch das Verhältniss der Chemiker zur Arbeiterzahl am günstigsten für die chemischen Präparate und Farbstoffe.

Werthe der Ein- und Ausfuhr

für das Jahr 1896

und Vergleichung mit dem Vorjahre.

Berechnet nach den für 1895 festgestellten Einheitswerthen.

1) Nach den Haupt-Abtheilungen des Zolltarifs.

Nr. des Zoll-Tar.	Waarengruppe	Einfuhr		Ausfuhr	
		1896	1895	1896	1895
		1000 Mk.	1000 Mk.	1000 Mk.	1000 Mk.
1	Abfälle	52 235	40 600	10 596	12 305
2	Baumwolle und Baumwollenwaaren	294 099	302 509	227 120	232 944
3	Blei und Bleiwaaren	7 440	6 487	10 805	11 641
4	Bürstenbinder- und Siebmacherwaaren	2 998	2 892	20 667	18 865
5	Droguerie-, Apotheker- und Farbewaaren	243 810	232 913	318 414	298 809
6	Eisen und Eisenwaaren	46 987	30 765	322 785	301 792
7	Erden, Erze, edle Metalle, Asbest und Asbestwaaren	373 494	233 341	282 584	152 883
8	Flachs und andere vegetabil. Spinnstoffe, ausser Baumwolle	93 869	103 907	30 980	33 516
9	Getreide und andere Erzeugnisse des Landbaues	728 281	598 648	73 225	81 711
10	Glas und Glaswaaren	10 705	9 659	43 381	46 956
11	Haare von Pferden und Menschen u. s. w.; Federn; Borsten	46 972	44 908	29 377	26 985
12	Häute und Felle	170 290	186 878	75 659	81 825
13	Holz und andere Schnitzstoffe, sowie Waaren daraus	243 522	212 958	95 755	98 101
14	Hopfen	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
15	Instrumente, Maschinen und Fahrzeuge	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

19	Kupfer u. dgl. und Kupferwaaren	69 517	55 537	84 546	72 960
20	Kurze Waaren, Quincaillerien u. dgl.	39 897	36 117	116 997	73 500
21	Leder und Lederwaaren	57 518	54 808	151 316	165 807
22	Leinengarn, Leinwand und andere Leinenwaaren . . .	26 806	25 378	24 017	25 144
23	Lichte	102	115	658	581
24	Literarische und Kunstgegenstände	35 670	33 392	113 129	107 196
25	Material-, Spezerei-, Conditorwaaren u. dgl.	625 322	597 607	342 359	318 136
26	Oel, anderweit nicht genannt, und Fette	144 205	136 518	27 140	26 394
27	Papier und Pappwaaren	12 626	10 754	101 172	104 354
28	Pelzwerk (Kürschnerarbeiten)	2 080	2 061	3 313	3 400
29	Petroleum	80 959	76 321	1 325	1 151
30	Seide und Seidenwaaren	152 180	166 412	155 123	165 890
31	Seife und Parfümerien	1 850	2 628	12 450	10 734
32	Spielkarten	7	8	316	390
33	Steine und Steinwaaren	31 915	31 756	25 577	21 860
34	Steinkohlen, Braunkohlen, Koks, Torf, Torfkohlen . . .	117 150	110 742	157 395	145 769
35	Stroh- und Bastwaaren	8 210	7 375	4 349	4 044
36	Theer; Pech; Harze; Asphalt	37 720	33 353	9 750	8 312
37	Thiere und thierische Producte, nicht anderweit genannt .	133 280	127 745	9 886	9 191
38	Thonwaaren	6 141	5 527	43 186	38 646
39	Vieh	145 938	186 593	23 276	26 009
40	Wachstuch, Wachsmusselin, Wachstafft	973	1 235	1 310	1 140
41	Wolle und Wollenwaaren	404 954	429 490	325 804	336 293
42	Zink und Zinkwaaren	5 487	5 294	11 528	25 038
43	Zinn und Zinnwaaren	18 038	13 927	5 273	4 923
—	Unvollständig declarirte Waaren	—	—	7 335	13 754
	Hauptsumme	4 573 448	4 246 111	3 631 629	3 424 076
	Gegen 1895 mehr . . .	327 337		207 553	
	Gegen 1895 weniger . . .	—		—	
	Darunter Edelmetalle (Nr. 302 bis 308)	249 472	125 442	227 833	106 176
	Bleiben für alle übrigen Artikel . . .	4 323 976	4 120 669	403 796	3 317 900

Einfuhr- und Ausfuhrwerthe (in 1000 Mk.) von Droguerie-, Apotheker- und Farbwaaren.

Nr.	Waarengattung	Einfuhr 1896	Einfuhr 1895	Ausfuhr 1896	Ausfuhr 1895
68a	Aether aller Art, ausser Schwefeläther: in Fässern	1		74	
68b	Aether: in Flaschen	1	58	128	462
68c	Schwefeläther, Celloidin, Collodium	0		266	
69	Aetherische Oele, nicht bes. genannt	6 069	6 385	3 408	3 760
70	Blei-, Farben- u. Pastellstifte u. dgl.	172	167	3 672	3 334
71	Chloroform	5	6	175	125
72	Essenzen u. dgl., alkohol- oder ätherhaltige	227	144	523	526
73	Kartoffelfuselöl	1	0	32	37
74	Lacke, Lackfirnisse	1 968	1 940	1 624	1 466
75	Maler- und Waschfarben; Tusche u. dgl.	127	99	1 833	2 042
76	Ultramarin	35	37	2 473	2 403
77	Wachholderöl, Rosmarinöl	83	67	28	32
78	Zündhölzer, Zündkerzchen	132	152	1 048	904
79	Kali-Blutlaugensalz	20	27	709	408
80	Cyankalium	9	16	2 103	3 588
81	Natron-Blutlaugensalz	8	14	290	169
82	Oxalsäure; oxalsaures Kali	23	25	1 362	1 378
83	Oelfirniss	294	277	178	176
84	Aetzkali	59	140	977	324
85	Aetznatron	121	88	1 142	896
86	Alaun; Thonerde, künstliche u. dgl.	30	28	1 929	1 744
87	Barytweiss	6	14	163	90
88	Buchdruckerschwärze	30	25	1 085	1 042
89	Chlorkalk	61	172	1 017	562
90	Farbholzextracte	4 154	4 501	967	1 111
91	Gelatine, Cylinderlack	143	116	1 250	1 254
92	Hausenblase	273	313	173	170
93	Kitte, nicht besonders genannt	10	6	20	19
94	Leim; auch Leimgallerte	1 581	1 478	3 294	3 429
95	Russ und Russbutten	371	202	631	670
96	Siegellack	48	41	140	136
97	Sprengstoffe	59	75	7 473	6 367
98	Tinte, Tintenpulver	169	194	449	428
99	Wagenschmiere	11	15	83	87
100	Wichse	72	81	276	333
101	Zündwaaren, nicht bes. genannt	48	57	1 227	1 225
102	Natron, doppeltkohlensaures	44	38	93	85
103	Soda, calcinirte	117	91	4 111	3 142
104	Potasche	429	490	4 182	4 436
105	Soda, rohe; auch krystallisirte	11	8	102	94
106	Wasserglas	9	10	382	377
107	Albumin; frisches Eiweiss	684	787	340	521
108	Alizarin	44	70	11 084	11 606

Nr.	Waarengattung	Einfuhr 1896	Einfuhr 1895	Ausfuhr 1896	Ausfuhr 1895
109	Alkaloide und deren Salze . . .	4 482	4 347	3 933	6 246
110	Aloë	68	28	18	16
111	Ammoniak, kohlensaures u. dgl. .	1 194	1 002	1 216	1 169
112	Ammoniak, schwefelsaures . . .	7 054	6 425	484	294
113	Anilinöl, Anilinsalze u. dgl. . .	776	464	7 322	6 778
114	Anilin- und andere Theerfarbstoffe	3 500	3 672	64 932	63 156
115	Anthracen	5 675	5 321	1	1
116	Antifebrin	1	.	40	.
117	Antipyrin	24	.	1 176	.
118	Arsenik, weisser	91	110	332	289
119	Arsenverbindungen	4	5	175	234
120a	Barytsalze, nicht bes. genannt . .	7	284	473	1 250
120b	Chlorbaryum	285		603	
121	Benzoësäure	6	23	163	215
122	Berlinerblau	208	139	1 595	1 563
123	Bleiweiss	156	129	4 743	4 135
124	Bleizucker und Bleiessig . . .	26	31	613	631
125	Borax und Borsäure	1 405	1 099	999	1 048
126	Brechweinstein u. dgl.	244	184	476	459
127	Brom	—	—	364	233
128	Bromkalium und andere Brompräparate	2	3	1 221	1 072
129	Canthariden	111	100	96	70
130	Chinarinde	2 080	1 214	262	241
131	Chinin, Chininsalze u. dgl. . . .	148	229	7 259	5 883
132	Chlorcalcium	6	3	64	57
133	Chlorkalium	152	191	12 321	11 296
134	Chlormagnesium	1	1	516	554
135	Chlorsaures Kali und Natron . .	684	660	576	599
136	Chromalaun	0	1	114	125
137	Chromsaures Kali	538	425	501	317
138	Chromsaures Natron	153	81	1 148	1 084
139	Citronensäure; Citronensaft . .	284	393	306	219
140	Cochenille	191	229	77	84
141	Dividivi	1 016	964	156	129
142	Eis	393	35	47	31
143	Eisenalaun; Eisenbeizen . . .	116	126	66	73
144	Eisenoxyd, roth; Eisenmennige .	309	231	167	121
145	Erzeugnisse, rohe, zur Bürstenfabrikation u. dgl.	3 030	3 450	810	761
146	Espartogras	38	33	10	13
147	Blauholz	7 561	6 855	1 604	1 480
148	Gelbholz	287	400	88	169
149	Rothholz	581	571	185	215
150	Galläpfel	2 914	2 298	166	203
151	Gerbsäure	15	9	1 332	1 242
152	Gerbstoffextracte	4 016	3 742	1 238	1 049
153	Glycerin, gereinigtes	1 316	1 101	2 221	1 613

Nr.	Waarengattung	Einfuhr 1896	Einfuhr 1895	Ausfuhr 1896	Ausfuhr 1895
154	Glycerin, rohes	3 315	3 442	206	77
155	Goldpräparate, Goldsalze	127	110	2 888	2 605
156	Gummi arabicum u. dgl.	2 747	2 758	1 179	1 275
157	Holzgeist	2 274	1 921	992	880
158	Indigo	23 680	21 534	7 263	8 225
159	Indigocarmin	36	31	162	217
160	Insectenpulverblumen, auch gepulvert	443	501	119	107
161	Jod	2 486	3 000	726	627
162	Jodkalium u. andere Jodpräparate	684	530	3 829	3 461
163	Irländisches u. isländisches Moos	104	119	9	14
164	Kali, schwefelsaures u. dgl.	77	98	2 163	3 123
165	Kalk, nicht besonders genannt	1 271	1 227	244	252
166	Campher	3 337	1 757	1 837	1 327
167	Carbolsäure	1 239	1 018	680	320
168	Catechu	3 785	2 661	616	617
169	Knochenasche	670	558	415	393
170	Knochenkohle	495	518	243	329
171	Knochenmehl	2 518	2 433	1 307	1 229
172	Knoppern; Eckerdoppern; Valonea	2 342	2 373	105	96
173	Kohlensäure	1	1	565	408
174	Krapp	51	119	67	90
175	Kupferfarben	48	52	583	626
176	Lackfarben	14	24	516	493
177	Lakritzensaft	608	596	181	181
178	Magnesia, künstliche kohlensaure	27	55	53	89
179	Manganpräparate u. dgl.	5	13	695	458
180	Mennige	106	88	1 859	1 711
181	Mineralwasser	1 701	1 852	8 150	7 637
182	Myrobalanen	1 525	1 406	167	138
183	Naphtalin	589	451	43	45
184	Natron, schwefelsaures u. dgl.	77	36	978	1 108
185	Natron, schwefligsaures u. dgl.	14	17	391	318
186	Opium	311	279	64	64
187	Orseille, Orseilleextract, Persio, Lackmus	91	192	188	195
188	Palmnüsse	125	90	11	10
189	Phosphor	1 005	1 027	227	173
190	Pikrinsäure	2	4	69	107
191	Quebrachoholz	3 370	4 380	37	49
192	Quercitron	87	82	7	14
193	Rhabarberwurzel, getrocknet	209	241	105	86
194	Safflor	2	1	2	—
195	Salicylsäure u. salicylsaures Natron	18	18	1 781	1 559
196	Chilesalpeter	69 599	71 225	2 179	3 225
197	Kalisalpeter	538	392	4 416	5 042
198	Salpetersäure u. dgl.	118	118	204	214
199	Salzsäure	149	174	622	569

Nr.	Waarengattung	Einfuhr 1896	Einfuhr 1895	Ausfuhr 1896	Ausfuhr 1895
200	Schiesspulver	15	18	2 761	3 093
201	Schwefel	1 749	1 507	37	48
202	Schwefelkalium u. Schwefelnatrium	31	10	295	319
203	Schwefelkohlenstoff	69	21	29	27
204	Schwefelsäure	484	512	1 428	1 369
205	Seegras; Seetang; Pflanzenhaar u. dgl.	770	645	219	218
206	Steinkohlentheeröle, leichte	5 087	3 743	539	688
207	Sumach	1 274	1 331	124	59
208	Superphosphat	4 904	5 766	4 017	3 902
209	Terpentinöl und anderes Harzöl	8 635	7 363	519	689
210	Vitriol, blauer	290	257	1 193	573
211	Vitriol, grüner	11	10	111	94
212	Vitriol, weisser	0	0	44	48
213	Weberkarden	1 201	1 021	409	290
214	Weinhefe, trockene und teigartige	1 167	1 416	2	1
215	Weinstein	1 458	1 213	721	947
216	Weinsäure	146	103	2 307	2 407
217	Wermuth, getrocknet	5	11	2	2
218	Wurmsamen, getrocknet u. dgl.	35	49	44	33
219	Zinkweiss, Zinkgrau u. dgl.	899	901	4 921	4 506
220	Zinnober, rother	85	37	1 229	1 284
221	Zinnpräparate, Zinnsalze	43	42	371	197
222	Farbstoffe, Gerbstoffe, Farben, nicht besonders genannt	1 102	1 236	10 366	9 508
223	Rohe Erzeugnisse zum Gewerbe- u. dgl. Gebrauche, nicht bes. gen.	5 693	5 323	4 199	4 392
224	Chemische Fabrikate u. dgl., nicht bes. genannt	6 852	5 452	47 896	36 178
225	Strontianpräparate	420	140	93	85
226	Kreide, geschlämmte	230	202	89	81
—	Farben und Farbewaaren, unvollständig declarirt	—	—	24	31
—	Droguerie- und Apothekerwaaren, unvollständig declarirt	—	—	562	387

Autoren-Register.

Sach-Register.

Verzeichniss der Deutschen Reichspatente.

D. R. P.	Seite	D. R. P.	Seite	D. R. P.	Seite
80 270	71	83 974	70	84 289	991
80 276	70	83 975	216	84 291	1142
80 300	281	84 018	89	84 297	207
81 265	1158	84 019	89	84 298	242
81 510	979	84 021	89	84 316	89
82 104	1142	84 022	95	84 317	90
82 110	1161	84 023	89	84 318	89
82 391	1145	84 024	89	84 319	89
82 514	1159	84 025	89	84 340	708
82 722	236	84 026	90	84 341	991
82 876	1152	84 027	89	84 342	984
83 010	262	84 028	89	84 357	90
83 110	335	84 029	87	84 362	335
83 281	66	84 065	1166	84 364	991
83 297	66	84 076	91	84 373	91
83 303	66	84 080	288	84 377	66
83 315	66	84 088	276	84 390	629
83 328	66	84 117	89	84 395	66
83 332	6	84 118	89	84 397	1066
83 365	94	84 121	140	84 423	258
83 366	95	84 134	67	84 427	767
83 385	140	84 135	66	84 443	707
83 439	481	84 137	915	84 458	1141
83 571	231	84 147	59	84 460	645
83 585	61	84 149	287	84 465	90
83 589	70	84 150	375	84 466	90
83 636	70	84 152	988	84 467	94
83 645	70	84 176	97	84 473	89
83 665	140	84 183	257	84 480	1136
83 678	95	84 226	66	84 481	472
83 702	95	84 227	916	84 488	95
83 707	95	84 228	916	84 506	690
83 714	95	84 229	916	84 507	396
83 858	258	84 233	587	84 509	623
83 859	257	84 234	690	84 514	420
83 877	95	84 235	239	84 520	59
83 899	66	84 264	89	84 529	95
83 906	162	84 268	140	84 536	91
83 907	1042	84 285	67	84 538	690
83 910	67	84 286	69	84 545	1141
83 945	174	84 287	916	84 547	311

D. R. P.	Seite
86 252	1063
86 254	410
86 255	815
86 256	1035
86 267	91
86 270	777
86 271	791
86 274	989
86 285	767
86 287	90
86 295	411
86 297	1066
86 314	648
86 316	1077
86 318	377
86 319	598
86 330	1161
86 334	1074
86 335	1075
86 338	472
86 357	767
86 358	90
86 359	90
86 360	90
86 361	89
86 367	541
86 368	685
86 370	990
86 381	767
86 386	90
86 395	915
86 397	895
86 398	916
86 399	70
86 401	777
86 415	675
86 419	483
86 420	646
86 422	472
86 445	174
86 446	877
86 447	529
86 448	537
86 449	561
86 450	656
86 452	88
86 453	240
86 455	983
86 461	90
86 463	85
86 475	87
86 476	87
86 482	67
86 483	690
86 491	90
86 502	1151
86 503	277
86 504	66
86 505	1035
86 506	1028
86 518	954
86 523	192
86 529	90
86 538	942
86 539	619
86 541	690
86 542	1134
86 543	282
86 544	240
86 560	975
86 561	552
86 562	567
86 563	1059
86 564	1041
86 565	1076
86 566	697
86 567	320
86 568	412
86 569	423
86 571	465
86 589	357
86 601	95
86 606	466, 788
86 607	161
86 608	594
86 609	1076
86 610	239
86 611	962
86 620	422
86 630	622
86 631	1067
86 643	263
86 644	767
86 646	89
86 649	894
86 650	340
86 651	1131
86 653	708
86 668	443
86 669	1056
86 670	70
86 671	88
86 672	241
86 673	727
86 675	465
86 676	991
86 685	90
86 686	86
86 687	90
86 688	1034
86 689	30
86 705	984
86 706	670
86 707	1044
86 709	89
86 714	564
86 716	643
86 717	588
86 719	87
86 721	87
86 740	1065
86 752	767
86 756	59
86 781	94
86 782	93
86 783	87
86 784	94
86 788	894
86 789	530
86 791	668
86 792	669
86 794	984
86 801	263
86 811	994
86 812	1035
86 813	483
86 814	633
86 815	783
86 828	644
86 829	1060
86 830	773
86 837	93
86 848	645
86 849	954
86 866	90
86 869	1027
86 873	67
86 874	517
86 875	136
86 877	690
86 878	953
86 884	984
86 910	95
86 913	494
86 914	541
86 915	630
86 918	472
86 919	472
86 920	472
86 921	472
89 930	89
86 936	66
86 937	993
86 938	1035
86 939	1145
86 941	1064
86 942	1064

Leipzig, Walter Wigand's Buchdruckerei.